доклады 628

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

ционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. К. И. Опарин (главный редактор), Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

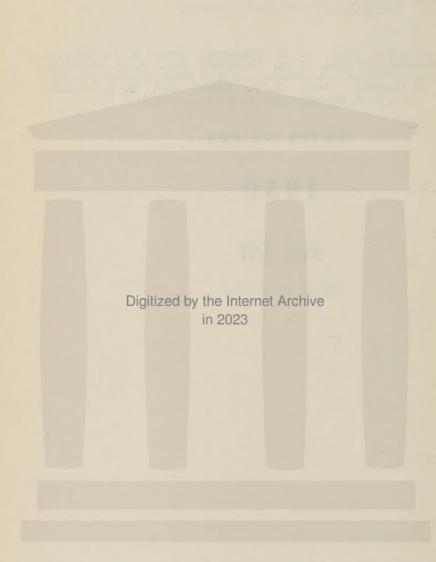
27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

Том 127

ИЮЛЬ — АВГУСТ





доклады

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

TOM 127, No 1

СОДЕРЖАНИЕ

MA

ME

ТЕМАТИКА	Cmp
В. И. Близникас. К теории кривых метрического пространства линейны элементов	. 9
 Е. Б. Дынкин. Естественная топология и эксцессивные функции, связанные с марковским процессом В. М. Иванова и А. А. Иванов. Пространства смежности и бикомпактные ра 	ie . 17 c-
ширения топологических пространств	a- . 23
уравнений первого порядка без условия выпуклости как пределов реш ний параболических уравнений с малым параметром	27 31
нения	e- . 37
 К. М. Фишман. К вопросу о линейных преобразованиях аналитических пр странств	. 40 B,
не имеющих конечного базиса	. 44
ханика	
Г. И. Баренблатт. О равновесных трещинах, образующихся при хрупком ра рушении	47
ЦРОМЕХАНИКА	
Г. Я. Галин. К теории ударных волн	IX

ФИЗИКА	Cmp.
А. А. Зайцев и М. Я. Васильева. Исследование формирования подвижных слоев методом возмущений	63
ж. Такибаев. О роли антинуклонов и мезонов во вторичных взаимодействиях в области высоких энергий	67
ГЕОФИЗИКА	
В. А. Бурков и М. Н. Кошляков. О динамическом балансе в поле глубинных те-	
чений Тихого океана	70
ю. А. Иванов. О сезонной изменчивости Антарктического циркумполярного течения	74
В. И. Красовский, И. С. Шкловский, Ю. И. Гальперин и Е. М. Светлицкий. Обнаружение в верхней атмосфере с помощью третьего спутника электронов с энергией около 10 кэв	78
А. П. Никольский. Солнечные протоны как причина утренних и ночных маг- нитных возмущений в высоких широтах	82
ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
В. С. Иванова. Новая закономерность усталостного разрушения металлов	86
РИМИЯ	
И. Ф. Бельский и Н. И. Шуйкин. Каталитическая изомеризация б-окисей (тет-	91
рагидропиранов) в алифатические карбонильные соединения А. Н. Башкиров, М. М. Потарин и В. В. Камзолкин. Синтез высших кетонов	
методом жидкофазного окисления вторичных спиртов	93
ризаций под влиянием галоидометаллов	97
циирования катионной полимеризации в присутствии галогенидов металлов H. А. Измайлов. Единая шкала кислотности	100 104
Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков и Н. К. Кочетков. Кинетика реакции нуклеофильного замещения хлора в фенил-β-хлорвинилкетоне	108
Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и М. Г. Кузьмин. Циклопропаны и циклобутаны. О разложении алкилтетрагидропиридазинов	111
А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицына, И. Ф. Луценко и Г. А. Руденко. Спектро- скопическое исследование α-металлированных альдегидов и кетонов и ви-	
нидата лития	115
А. В. Николаев и Н. М. Синицын. Экстракция нитрозонитрата рутения эфирами бутилфосфиновых кислот	117
В. И. Спицын, Л. Н. Комиссарова и З. А. Владимирова. Вольфраматы циркония и гафния	120
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Ко всем научным работникам СССР, проводящим работы, связанные с изме-	
рением тепловых величин стр. 4 обложки В. Л. Антоновский и И. В. Березин. Определение отношения констант скоро-	
стей отрыва метильным радикалом атомов трития μ -гептанов	124
В. М. Вдовенко и В. А. Щербаков. Парамагнетизм радиоактивных растворов Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев и П. Ф. Похил. Измерение температуры пла-	127
мен конденсированных систем	131
зоны от состава твердого раствора в системе InSb — GaSb	135
ных частиц продуктов реакции на процессы горения в потоке Н. А. Кротова и Л. П. Морозова. Исследование диффузионных процессов в ад	137
гезии полимеров люминесцентным методом	141
Е. Н. Харьковская, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько. Кинетика реакции взаи- модействия водорода с кислородом на платине	145
 А. Шелудко и Д. Ексерова. Об электростатическом отталкивании между диффузными электрическими слоями в двусторонних жидких пленках 	
<i>ГЕОЛОГИЯ</i>	
Г. А. Булкин. Схема районирования аллювиально-делювиальных отложений	i
западной части Горного Крыма по их минеральным ассоциациям	152
В. К. Голубцов и Г. И. Кедо. К находже отложений яснополянского подъяруса нижнего карбона в Черниговской опорной скважине	1
Н. И. Гриднев. Фации четвертичных отложений надводной дельты Аму-Дары	. 159 i 162

	C	mp.
E C S F F	И. А. Коробков и Р. К. Макарова. К стратиграфии палеогеновых отложений низовьев Аму-Дарьи в связи с новыми находками моллюсков В. М. Моралев. Возраст ультраосновных и щелочных пород Алданского щита С. В. Москалева. О возрасте и структуре массива Крака на Южном Урале В. А. Северов и Э. И. Тихомирова. Кайнозойские базальты на южном склоне Монгольского Алтая В. И. Тихонов. Схема тектоники южной части п-о. Камчатки О. Ф. Чемеков. Древние поверхности денудационного выравнивания Приамурья и сопредельных территорий	166 168 170 173 176 180 184
A	4. В. Копелиович. О происхождении свинцово-цинковой минерализации в древних толщах ю́го-запада Русской платформы	186
ПАЛЕС	ОНТОЛОГИЯ	
F	Ю. В. Тесленко. Некоторые закономерности распространения цикадофитов в юре Сибири	191
БИОХІ	RUMU	
I	В. А. Аксенова. Об окислительном аппарате гриба Phytophthora infestans В. Б. Евстигнеев и В. А. Гаврилова. Изучение механизма фотосенсибилизации окислительно-восстановительных реакций хлорофиллом в растворах путем измерения электропроводности	194 198 202 206
БОТАН	ник и	
		0.440
- (О. П. Шершукова. Число хромосом у Ulmus pinnato-ramasa Dieck. et Koehne	210
AHAT	ОМИЯ РАСТЕНИЙ	
J	Л. А. Лебеденко. Онтогенез древесины корней и стволов некоторых представителей букоцветных	213
ЭМ БР	ИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
I .	Н. Н. Полунина и А. И. Свешников. Микрокиносъемка при изучении пыльцы и пыльцевых трубок некоторых амариллисовых	217
ФИЗИ(ОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
Mary P.	П. А. Генкель и Г. М. Живухина. Процесс обособления протоплазмы как вторая фаза закаливания озимых пшениц	220 22 4
ПАРАЗ	ЗИТОЛОГИЯ	
	O. П. Кулаковская. Стадии развития цестоды Bathybothrium rectanculum в организме усача в разные сезоны года	227 230
	CONTENTS	
MATH.		ages
ı	V. I. Bliznikas. On theory of curves in a metric space of linear elements M. I. Graev. Irreducible unitary representations of certain classes of simple real Lie groups E. B. Dynkin. Natural topology and excessive functions connected with Markoff's process V. M. Ivanova and A. A. Ivanov. Contiguity spaces and bicompact extensions of topological spaces	9 13 17 20 5

	the Control of the Co	Pages
	 V. A. Il'in. Solvability of the mixed problem for a hyperbolic and a parabolic equation in an arbitrary normal cylinder. A. S. Kalashnikov. The construction of generalized solutions to quasilinear 	23
	first order equations without convexity condition as limits of solutions to parabolic equations with a small parameter M. M. Lavrentiev. On integral equations of the first order.	27 31
	S. N. Slugin. A two-sided estimate of the solution to a linear functional equation M. Z. Solomiak. The analytic nature of the semigroup generated by an elliptic	34
	M. Z. Solomiak. The analytic nature of the semigroup generated by an elliptic operator in L _p spaces	37
	K. M. Fishman. On linear transformations of analytical spaces	40 ng 44
	MECHANICS	
	G. I. Barenblatt. Equilibrium cracks formed on brittle fracture	47 51
	FLUID MECHANICS G. J. Galin. On theory of shock waves	55 59
	PHYSICS	
	A. A. Zaitsev and M. J. Vasilieva. The use of the perturbation method in studying the formation of movable layers	63 67
	GEOPHYSICS	
	V. A. Burkov and M. N. Koshliakov. Dynamic balance in the deep current field of	70
	the Pacific	74
	Soviet earth satellite A. P. Nikol'skii. Solar protons as responsible for morning and night magnetic perturbations in high latitudes	78 82
	TECHNICAL PHYSICS	
,	V. S. Ivanova. A new lan in the fatigue failure of metals	86
,	I. F. Bel'skii and N. I. Shuikin. Catalytic isomerization of δ-oxides (tetrahydro-	
	pyrans) to aliphatic carbonyl compounds	91
	tones by means of liquid-phase oxidation of secondary alcohols V. R. Longwort, P. G. Plesh and P. P. Ruterford. Mechanism of cationic poly-	93
	merizations due to the influence of halides	97
	nism of cationic polymerization in the presence of halides	100 104
	of a nucleophile substitution of chlorine in phenyl-8-chloroyinylketone	108
	Levina, Iu. S. Shabarov and M. G. Kuzmin. Cyclopropanes and cyclo- butanes. On the decomposition of alkyltetrahydropyridazines	111
	A. N. Nesmeyanov, L. A. Kazitsyna, I. F. Lutsenko and G. A. Rudenko. A spectroscopic study of α-metalated aldehydes and ketones and lithium vinylate	115
	A. V. Nikolaev and N. M. Sinitsyn. The extraction of ruthenium nitrosonitrate	
	by butylphosphinic esters	120
¥	PHYSICAL CHEMISTRY	
	V. L. Antonovskii and I. V. Berezin. Determination of the ratio of reaction rate constants when tritium atoms in H-heptane are torn off by the methyl radical	124
	V. M. Vdovenko and V. A. Sherbakov. Paramagnetism of radioactive solutions L. N. Gal'perin, V. M. Mal'tsev and P. F. Pokhil Measurement of the flame temper	127
	rature of condensed systems	131

	Puges
V. I. Ivanov-Omskii and B.T. Kolomiets. The dependence of the forbidden zone width on the composition of the solid solution in the InSb — GaSb system S. M. Kogarko, M.I. Devishev and V. J. Basevich. An investigation of the influence of active particles in reaction products upon the burning processes	135
in a flow	137
 N. A. Krotova and L. P. Morozova. Diffusion processes in the adhesion of polymeres, investigated by the use of luminescence. E. N. Kharkovskaia, G. K. Boreskov and M. G. Slinko. The kinetics of the reac- 	141
tion between hydrogen and oxygen on platinum	145
A. Sheludko and D. Ekserova. Electrostatic repulsion between diffuse electric layeres in bilateral liquid films	149
OLOGY	
G. A. Bulkin. A diagram of distribution of alluvial-deluvial deposits of the wes-	
tern part of Mountainous Crimea according to their mineral associations. G. M. Vlasov and V. A. Yarmoliuk. The structural-tectonic regions of the Kamchatka peninsula	152 156
Kamchatka peninsula	
substage of the Lower Carboniferous in the Chernigov deep well N. I. Gredney. The facies of quaternary deposits of the superaqueous delta of the	159 162
Amu-Darya river	102
founds of mollusks	166
shield	168
E. A. Severov and E. I. Tikhomirova, Cenozoic basalts on the southern slope of	170 173
the Mongolian Altai	
chatka peninsula	176
the contiguous territories	180 184
TOLOGY	
A. V. Kopeliovich. On the origin of lead zinc mineralization in ancient strata of the south-west of the Russian platform	186
LEONTOLOGY	
Iu. V. Teslenko. Certain regularities in the distribution of Cycadophytes in the Jurassic of Siberia	191
OCHEMISTRY	
V. A. Aksenova. On the oxidizing apparatus of the fungus Phytophthora infestans V. B. Evstigneev and V. A. Gavrilova. The investigation of the mechanism of	194
photosensibilization of oxidation-reduction reactions by chlorophyll in solutions by measuring their electroconductivity	198
E. Sidorova. On the disturbance of synthesis in mice with vitamin B ₆ induced by repeated administration of isonicotinylhydrazide	202
V. V. lurkevich. On the relation of yeast cells to β-amylase	206
TANY	
O. P. Shershukova. Chromosome number in Ulmus pinnato-ramosa Dieck. et Kochne	210
ANT ANATOMY	
L. A. Lebedenko. The ontogeny of root and stem wood in certain representatives of Fagales	213
ANT EMBRYOLOGY	
N. N. Polunina and A. I. Sveshnikov. Microfilming in the study of the pollen and pollen tubes of certain Amaryllidaceae	217

PLANT PYSIOLOGY	1 ug
	42.
P. A. Genkel' and G. M.Zhivukhina. The process of protoplasm isolation as second phase of winter wheat hardening	
A. M. Ovesnov and A. A. Shchekina. On the influence of underground organs	s of
Agropyrum and sonchus upon seed germination in meadow grasses	22

PARASITOLOGY

0.	P. Kulakovskaya.	The develop	pment stages of	Bathyobothrium	rectangulum
	(Bloch, 1782) in	the organism	of Barbus barb	us in the different	seasons of the
	year				

A. N. Skrynnik. The habitats of the ticks Ornitodorus nereensis Pavl., and their infestation with Spirochaeta.

22

230

Т-08111 Подписано к печати 3 VII 1959 г. Тираж 1525 экз. Зак. 1751 Формат бумаги $70 \times 108^{1}/_{16}$. Бум. л. $7^{1}/_{4}$. Печ. л. 19,85+3 вклейки. Уч.-изд. л. 19,3

В. И. БЛИЗНИКАС

К ТЕОРИИ КРИВЫХ МЕТРИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА ЛИНЕЙНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 20 III 1959)

Пространство линейных элементов с заданным полем симметрического ковариантного тензора второй валентности, дискриминант которого отличенот нуля, называется метрическим пространством линейных элементов (предполагается, что $g_{ij}u^iu^i$ положительно-определенная).

1. Рассмотрим следующее продолжение бесконечной группы $G^{(1)}$

$$D\omega^{l} = [\omega^{k}, \omega_{k}^{l}] \quad (i, j, k = 1, 2, ..., n; \alpha, \beta, \gamma = 2, 3, ..., n),$$

$$D\omega_{j}^{l} = [\omega_{j}^{k}, \omega_{k}^{l}] + [\omega_{jk}^{l}, \omega^{k}],$$

$$D\omega_{jk}^{l} = [\omega_{jk}^{l}, \omega_{l}^{l}] - [\omega_{kl}^{l}, \omega_{j}^{l}] - [\omega_{jl}^{l}, \omega_{k}^{l}] + [\omega_{jkl}^{l}, \omega^{l}],$$
(1)

тде формы ω^i_{jk} и ω^i_{jkl} симметричны по всем нижним индексам. Система $\omega^i=0$ вполне интегрируема и ее первые интегралы образуют пространство представления группы — пространство точек (A). Нам нужно получить представление, преобразующее точку, направление и метрику, т. е. квадратичную форму $g_{ij}\omega^i\omega^i$. Так как

$$D\omega^i \equiv 0$$
, $D\omega_j^i \equiv [\omega_j^k, \omega_k^i]$ (mod ω^i),

о с каждой точкой ${\bf A}$ пространства $({\bf A})$ можно связать центроаффинное ространство ${\bf A}_n$ и построить в нем такой аффинный репер $\{{\bf A},{\bf e}_i\}$, чторомы ω_k^i будут коэффициентами разложения репера, бесконечно близкого исходному, из совокупности реперов с общей вершиной

$$d\mathbf{e}_i \equiv \omega_i^k \mathbf{e}_k \pmod{\omega^i}. \tag{2}$$

 Π фаффовы формы ω^i можно принять за координаты вектора $d\mathbf{A}$:

$$d\mathbf{A} = \omega^i \mathbf{e}_i. \tag{3}$$

Возьмем направление $v^i \mathbf{e}_i$, проходящее через точку \mathbf{A} . При помощи канонизации репера можно вектор $v_i \mathbf{e}^i$ совместить с \mathbf{e}_1 (²). Условие инвариантности линейного элемента (\mathbf{A} , \mathbf{e}_1): $\omega^i = 0$, $\omega_1^\alpha = 0$. Эта система вполне интегрируема и ее первые интегралы определяют пространство представления группы — пространство линейных элементов. Условие локальной инвариантности квадратичной формы $g_{ij}\omega^i\omega^j$ можно записать в виде $\nabla g_{ij} = dg_{ij} - g_{kj}\omega_i^k - g_{ik}\omega_j^k \equiv 0$ (mod ω^i , ω_1^α). Для того чтобы задать метрическое пространство линейных элементов, нужно задать метрику как функцию точки направления или задать формы ∇g_{ij} линейными комбинациями форм ω^i , ω_1^α :

$$\nabla g_{ii} = g_{ii,k} \omega^k + g'_{ii,\alpha} \omega_1^{\alpha}. \tag{4}$$

Это определяющая система уравнений метрического пространства линейных

элементов.

2. Пользуясь инвариантным аналитическим методом Г. Ф. Лаптева (³) — А. М. Васильева (⁴) дифференциально-геометрических исследований, основанным на исчислении внешних дифференциальных форм Картана и теории представлений бесконечных групп, можно получить последовательность фундаментальных объектов метрического пространства линейных элементов.

3. Определим формы связности в метрическом пространстве линейных

элементов следующим образом:

$$\widetilde{\omega}_{i}^{l} = \omega_{i}^{l} + \Gamma_{jk}^{l} \omega^{k} + C_{j\alpha}^{l} \omega_{1}^{\alpha}, \quad \Gamma_{1k}^{\alpha} = 0, \quad C_{1\beta}^{\alpha} = 0$$
 (5)

и потребуем, чтобы эта связность была метрической, т. е. чтобы $\widetilde{\nabla} g_{ij} = 0$, или $g_{ij,k} - g_{ij} \Gamma^l_{ik} - g_{il} \Gamma^l_{jk} = 0$, $g'_{ij,k} - g_{ij} C^l_{ik} - g_{il} C^l_{jk} = 0$, $g'_{ij,1} = C^l_{i1} = 0$. (6)

Решение первой системы (6) имеет вид

$$\Gamma_{(ik)}^{i} = \frac{1}{2} g^{jl} (g_{ij,k} + g_{jk,i} - g_{ki,j}) + g^{jl} (g_{ip} \Gamma_{[jk]}^{p} + g_{pk} \Gamma_{[ji]}^{p}), \tag{7}$$

где $g^{il}g_{li}=\delta^i_l$. Аналогичные формулы получаются и для $C^l_{(ik)}$. Если произвольно задать $\Gamma^p_{[jk]}$ и $C^p_{[jk]}$, то симметрические части этих величин определяются через $g_{ij,\,k}$, $g^i_{ij,\,k}$, $\Gamma^p_{[jk]}$ и $C^p_{[jk]}$ однозначно, следовательно, существует пучок метрических связностей. Этот пучок связностей более общий, чем полученный Моором (5).

4. Считая, что $\Gamma^p_{[jk]}$ и $C^p_{[jk]}$ заданы и пользуясь (5), можно первые два

уравнения (1) представить в виде

$$D\omega^{l} = [\omega^{l}, \widetilde{\omega}_{j}^{l}] - \Gamma_{[jk]}^{l}[\omega^{l}, \omega^{k}] - C_{j\alpha}^{l}[\omega^{l}, \omega_{1}^{\alpha}],$$

$$D\widetilde{\omega}_{j}^{l} = [\widetilde{\omega}_{j}^{k}, \widetilde{\omega}_{k}^{l}] + R_{jpq}^{l}[\omega^{p}, \omega^{q}] + S_{jp\alpha}^{l}[\omega^{p}, \omega_{1}^{\alpha}] + P_{j\alpha\beta}^{l}[\omega_{1}^{\alpha}, \omega_{1}^{\beta}],$$
(8)

$$\begin{split} R^{l}_{jpq} &= \Gamma^{l}_{j\,[q,\;p]} - \Gamma^{k}_{j\,[p}\Gamma^{l}_{kq]}, \quad S^{l}_{jp\alpha} = \Gamma^{'l}_{jp,\;\alpha} - C^{l}_{j\alpha,\;p} - (\Gamma^{k}_{jp}C^{l}_{k\beta} - \Gamma^{l}_{kp}C^{k}_{j\beta}), \\ P^{l}_{j\alpha\beta} &= C^{l}_{j\,[\alpha,\;\beta]} - C^{k}_{j\,[\alpha}C^{l}_{k\beta]}, \\ d\Gamma^{l}_{jk} - \Gamma^{l}_{jp}\omega^{p}_{k} - \Gamma^{l}_{pk}\omega^{p}_{j} + \Gamma^{p}_{jk}\omega^{p}_{p} + C^{l}_{j\alpha}\omega^{\alpha}_{1k} + \omega^{l}_{jk} = \Gamma^{l}_{jk,\;p}\omega^{p} + \Gamma^{'l}_{jk,\;\alpha}\omega^{\alpha}_{1}, \\ dC^{l}_{j\alpha} - C^{l}_{\beta}\omega^{\beta}_{\alpha} - C^{l}_{k\alpha}\omega^{\beta}_{j} + C^{k}_{j\alpha}\omega^{k}_{k} + C^{l}_{j\alpha}\omega^{l}_{1} = C^{l}_{j\alpha,\;p}\omega^{p} + C^{'l}_{j\alpha,\;\beta}\omega^{\beta}_{1}. \end{split}$$

Уравнения (8) — структурные уравнения метрического пространства линей-

ных элементов метрической связности.

5. Под кривой метрического пространства линейных элементов естественно понимать однопараметрическое многообразие линейных элементов. Центры однопараметрического многообразия линейных элементов образуют одномерное многообразие точек, которое назовем центроидой рассматриваемой кривой. Возможны два случая: линейные элементы могут касаться центроиды и не касаться. Первую кривую назовем центроидальной кривой, а вторую — нецентроидальной.

Будем считать, что векторы \mathbf{e}_{α} исходного репера локального касательного пространства \mathbf{A}_n помещены в гиперплоскости, которая ортогональна

к линейному элементу, т. е. $\omega_{\alpha}^{1} = -\frac{g_{\alpha\beta}}{F} \omega_{1}^{\beta}$.

6. Центроидальные кривые. Так как в этом случае линейный элемент должен совпасть с направлением касательной к центроиде кривой, то из (3) следует, что $\omega^{\alpha}=0$, и, продолжая ее, получим

$$\omega_1^{\alpha} = a^{\alpha} \omega^1. \tag{9}$$

оль центроиды — $ds=F\omega^1$, где $F=\sqrt{g_{11}}$ — основная метрическая функа ассоциированного пространства Финслера. Уравнения (9) можно перепить следующим образом:

$$\omega_1^{\alpha} = \lambda_{(2)}^{\alpha} ds, \quad \lambda_{(2)}^{\alpha} = \frac{a^{\alpha}}{F} . \tag{10}$$

Продолжая систему (10), получим $d\lambda_{(\varepsilon)}^{\alpha} + \lambda_{(\varepsilon)}^{\beta}\widetilde{\omega}_{\beta}^{\alpha} - \lambda_{(\varepsilon)}^{\alpha}\widetilde{\omega}_{1}^{1} = \lambda_{(\varepsilon+1)}^{\alpha}ds$. едем величины $\widetilde{\lambda}_{(\varepsilon)}^{\alpha} = \frac{\lambda_{(\varepsilon)}^{\alpha}}{F}$, которые удовлетворяют системе дифференальных уравнений

 $d\widetilde{\lambda}_{(\varepsilon)}^{\alpha} + \widetilde{\lambda}_{(\varepsilon)}^{\beta}\widetilde{\omega}_{\beta}^{\alpha} = \widetilde{\lambda}_{(\varepsilon+1)}^{\alpha} ds. \tag{11}$

ичины $\widetilde{\lambda}_{(\varepsilon)}^{\alpha}(\alpha,\varepsilon=2,\ldots,n)$ образуют фундаментальный дифференциальнометрический объект n-го порядка центроидальной кривой. В нормальной церплоскости этой кривой построим векторы $\overrightarrow{\Lambda}_{\varepsilon}=\widetilde{\lambda}_{(\varepsilon)}^{\alpha}\mathbf{e}_{\alpha}$, инвариантно занные с рассматриваемой кривой. Ограничимся рассмотрением общего чая, т. е. когда $\overrightarrow{\Lambda}_{\varepsilon}$ линейно независимы. Векторы

$$\vec{\lambda}_{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{N}_{\varepsilon-1} \mathfrak{N}_{\varepsilon}}} \begin{vmatrix} \lambda_{22} \dots \lambda_{2, \varepsilon-1} \vec{\Lambda}_{2} \\ \dots & \dots \\ \lambda_{\varepsilon 2} \dots \lambda_{\varepsilon, \varepsilon-1} \vec{\Lambda}_{\varepsilon} \end{vmatrix} . \tag{12}$$

 $\lambda_{\alpha\beta} = g_{\mu\nu} \widetilde{\lambda}_{(\alpha)}^{\mu} \widetilde{\lambda}_{(\beta)}^{\nu}$, $\mathfrak{R}_{\alpha} = \det{(\lambda_{22}, \ldots, \lambda_{\alpha\alpha})}$, образуют ортонормированный вис в нормальной гиперплоскости, инвариантно связанный с линейным ментом рассматриваемой кривой. Итак, в касательном пространстве мыстроили ортонормированный репер $\{\overrightarrow{A\lambda_i}\}$, где $\overrightarrow{\lambda_1} = \frac{e_1}{F}$, для которого

$$\vec{d\lambda_l} = \theta_j \vec{\lambda_l}, \quad \theta_{lj} + \theta_{jl} = 0. \tag{13}$$

Так как $\frac{d\vec{\Lambda}_{\varepsilon}}{ds} = \vec{\Lambda}_{\varepsilon} - \frac{\lambda_{2\varepsilon}}{F} \vec{\lambda}_{1}$, то из (12) следует, что $d\vec{\lambda}_{i}$ принадлежит дпространству, натянутому на векторы $\vec{\lambda}_{1}, \ldots, \vec{\lambda}_{i+1}$, и, в силу второго отношения (13) получаем

$$\overrightarrow{d\lambda_{\ell}} = \theta_{\ell, \ell-1} \overrightarrow{\lambda_{\ell-1}} + \theta_{\ell, \ell+1} \overrightarrow{\lambda_{\ell+1}}. \tag{14}$$

 $\overrightarrow{\lambda}_1$ из соотношения $\overrightarrow{\lambda}_1 = (\overrightarrow{d\lambda_i}, \overrightarrow{\lambda_{i-1}}), \ \theta_{i,\ i+1} = (\overrightarrow{d\lambda_i}, \overrightarrow{\lambda_{i+1}}), \ и$ находя $\overrightarrow{d\lambda_\epsilon}$ из (12), $\overrightarrow{d\lambda_1}$ из соотношения $\overrightarrow{\lambda}_1 = \frac{e_1}{F}$ и подставляя в (14), получаем деривационе формулы кривой

$$\frac{d\vec{\lambda}_i}{ds} = -\chi_{i-1}\vec{\lambda}_{i-1} + \chi_i\vec{\lambda}_{i+1}, \tag{15}$$

$$\chi_i = \frac{1}{\rho_i} = \frac{\sqrt{\Re_{i+1} \Re_{i-1}}}{\Re_i} , \quad \Re_0 = \Re_1 = 1, \quad \Re_{n+1} = 0.$$

пичину χ_p назовем p-й кривизной центроидальной кривой, а ρ_p — радиусом кривизны. Прямую локального касательного пространства, имеющую гравление вектора $\overrightarrow{\lambda}_\gamma$, назовем ν -й нормально центроидальной кривой, $\overrightarrow{x}_p = (\overrightarrow{\lambda}_1, \dots, \overrightarrow{\lambda}_p)$ — соприкасающимся p-вектором.

 $\overrightarrow{R}_p = (\overrightarrow{\lambda}_1, \dots, \overrightarrow{\lambda}_p)$ — соприкасающимся p-вектором. 7. Нецентроидальные кривые. Дифференциальные уравнения ентроидальной кривой можно записать в виде

$$\omega^{i} = l_{(1)}^{i}\theta, \quad \omega_{1}^{\alpha} = \lambda_{(2)}^{\alpha}\theta, \quad D\theta = 0.$$
 (16)

$$dl_{(p)}^{i} + l_{(p)}^{i} \widetilde{\omega}_{j}^{i} = l_{(p+1)}^{i} \theta, \quad d\lambda_{(\varepsilon)}^{\alpha} + \lambda_{(\varepsilon)}^{\beta} \widetilde{\omega}_{\beta}^{\alpha} - \lambda_{(\varepsilon)}^{\alpha} \widetilde{\omega}_{1}^{1} = \lambda_{(\varepsilon+1)}^{\alpha} \theta. \tag{17}$$

Величины $l_{(p)}^i$ и $\lambda_{(\epsilon)}^\alpha$ образуют фундаментальный дифференциально геометрический объект n-го порядка данной кривой. Вместо $\lambda_{(\epsilon)}^\alpha$ введем $\widetilde{\lambda}_{(\epsilon)}^\alpha = \frac{\lambda_{(\epsilon)}^\alpha}{F}$. В касательном пространстве построим векторы $\mathbf{L}_p = l_{(p)}^i \mathbf{e}_t$ инвариантно связанные с центроидой данной кривой, и в нормальной гиперплоскости линейного элемента $\widetilde{\Lambda}_\alpha = \widetilde{\lambda}_{(\alpha)}^\beta \mathbf{e}_\beta$. Рассмотрим случай, когде $\det \| l_{(p)}^i \| \neq 0$ и $\det \| \lambda_{(\beta)}^\alpha \| = 0$. Введем векторы

$$\mathbf{1}_{p} = \frac{1}{\sqrt{N_{p}N_{p-1}}} \begin{vmatrix} l_{11} \dots l_{1, p-1} & \mathbf{L}_{1} \\ \vdots & \ddots & \ddots \\ l_{p_{1}} \dots l_{p, p-1} & \mathbf{L}_{p} \end{vmatrix}, \quad \overrightarrow{\lambda}_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\mathfrak{R}_{\alpha}\mathfrak{R}_{\alpha-1}}} \begin{vmatrix} \lambda_{22} \dots \lambda_{2, \alpha-1} & \overrightarrow{\Lambda}_{2} \\ \vdots & \ddots & \ddots \\ \lambda_{\alpha2} \dots \lambda_{\alpha, \alpha-1} & \overrightarrow{\Lambda}_{\alpha} \end{vmatrix},$$

где $l_{pq}=g_{ij}l_{(q)}^{l}l_{(q)}^{l}$, $N_{p}=\det\|l_{11}\dots l_{pp}\|$, $\lambda_{\alpha\beta}=g_{\mu\nu}\widetilde{\lambda}_{(\alpha)}^{\mu}\widetilde{\lambda}_{(\beta)}^{\nu}$, $\mathfrak{R}_{\alpha}=\det\|\lambda_{22}\dots\lambda_{\alpha\alpha}\|$ в касательном пространстве получаем два ортонормированных базиса l_{1},\dots,l_{n} и $\lambda_{1}^{\downarrow},\dots,\lambda_{n}^{\downarrow}$ ($\lambda_{1}^{\downarrow}=\frac{e_{1}}{F}$), инвариантно связанных с элементом рас сматриваемой кривой. Если ввести обозначения

$$k_{p} = \frac{1}{r_{p}} = \frac{\sqrt{N_{p+1}N_{p-1}}}{N_{p}\sqrt{N_{1}}} , \quad \chi_{p} = \frac{1}{\rho_{p}} = \frac{\sqrt{\Re_{p+1}\Re_{p-1}}}{\Re_{p}\sqrt{N_{1}}}$$

и положить, что $N_0=1$, $N_{n+1}=0$, $\mathfrak{N}_0=\mathfrak{N}_1=1$, $\mathfrak{N}_{n+1=1}$, то деривационные формулы нецентроидальной кривой примут вид

$$\frac{d\mathbf{l}_{p}}{ds} = -k_{p-1}\mathbf{l}_{p-1} + k_{p}\mathbf{l}_{p+1}, \quad \frac{d\vec{\lambda}_{p}}{ds} = -\chi_{p-1}\vec{\lambda}_{p-1} + \chi_{p}\vec{\lambda}_{p+1}, \quad (18)$$

где ds — дифференциал дуги центроиды. Прямые локального касательного пространства, имеющие направление векторов \mathbf{l}_{v} и $\overrightarrow{\lambda}_{v}$, назовем v-й нормалью и v-й относительной нормалью соответственно; p-векторы $\mathbf{R}_{p}=(\mathbf{l}_{1}\dots\mathbf{l}_{p})$ и $\overrightarrow{\mathfrak{K}}_{p}=(\overrightarrow{\lambda}_{1}\dots\overrightarrow{\lambda}_{p})$ — соприкасающимся p-вектором и относительным соприкасающимся p-вектором соответственно.

Замечание 1. Если метрическое пространство является римановым пространством, то (15) будут формулами Френе кривой, которые впервы

установил Бляшке тензорным методом (6).

Замечание 2. Если сделать развертку пространства вдоль нецентрои дальной кривой, то сама кривая отобразится на линейчатую поверхности Первые деривационные формулы (17) будут формулами Френе для направляющей кривой этой линейчатой поверхности (для развертки центроиды) а вторые формулы (18) — формулами Френе для сферического изображени линейчатой поверхности на индикатриссе ассоциированного финслеров пространства.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность С. П. Финикову под непосредственным руководством которого была выполнена эта работа

а также Г. Ф. Лаптеву за ценные критические указания.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 13 III 1959

Вильнюсский педагогический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Cartan, Ann. Éc. Norm. Sup., **21** (1904). ² C. П. Фиников, Метод внеи них форм Картана в дифференциальной геометрии, М.— Л., 1948. ³ Г. Ф. Лапте Тр. Моск. матем. общ., **2** (1953). ⁴ A. М. Васильев, ДАН, **59**, № 1 (1951 ⁵ A. Мобг, Acta sci. math., **17**, № 1—2, 85 (1956). ⁶ W. Blaschke, Math. Zs **6**, 94 (1919).

MATEMATUKA

М. И. ГРАЕВ

НЕПРИВОДИМЫХ УНИТАРНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ВЕЩЕСТВЕННЫХ ПРОСТЫХ ГРУПП ЛИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 13 III 1959)

1°. В нашей статье (8) рассматривались неприводимые унитарные едставления группы $G_{p,\,q}$ комплексных матриц порядка n=p+q с опречителем 1, сохраняющих эрмитову форму

$$x_1\overline{x_1} + \ldots + x_p\overline{x_p} - x_{p+1}\overline{x_{p+1}} - \ldots - x_{p+q}\overline{x_{p+q}}.$$
 (1,1)

Рассмотрим пространство \mathfrak{H} функций f(z, w), где z и w — квадратные трицы порядка p, причем матрица w кососимметрична (в случае груп-

 (A_p) или симметрична (в случае группы B_p).

На эти функции наложим условия:

3)
$$\|f\|^2 = \int |f[v(e_p - \bar{w}w')^{1/2}, w]|^2 \det^{-k}(e_p - ww^*) d\mu(v) d\mu(w) < \infty, (2,1)$$

е v — унитарная матрица, $d\mu\left(v\right)$ — инвариантная мера; $d\mu\left(w\right)$ — произдение дифференциалов вещественных и мнимых частей независимых ементов матрицы w; k=p-1 для группы A_p и k=p+1 для B_p ;

^{*} А также две исключительные группы размерностей 78 и 133.

интегрирование ведется по всем унитарным матрицам и и по кососимметрическим (симметрическим) матрицам w, удовлетворяющим условию

Скалярное произведение в 5 определим в соответствии с формулой (2,1). Представление в пространстве 5 состоит в том, что каждой матрице

 $g = \left(\begin{smallmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{smallmatrix} \right)$ из группы сопоставляется оператор T_g вида

$$T_g f(z, w) = f[z(\beta'w' + \delta')^{-1}, (w\beta + \delta)^{-1}(w\alpha + \gamma)].$$
 (2,2)

Представление характеризуется, таким образом, р целыми числами степенями однородности функции f относительно строк матрицы z. При этом $\mathfrak{H}\neq 0$, если $k_p\geqslant k-1$, где k_p степень однородности функций fотносительно det z *.

Все описанные представления являются неприводимыми унитарными

представлениями соответствующих групп.

Методы, развитые в $(^3)$, \S 5 на примере группы $G_{p,\,q}$, позволяют вычислить следы представлений аналитической серии групп A_p и B_p . Нетрудно видеть, что формула (2,2) определяет оператор T_g не только для элементов g вещественной группы, но и для элементов g комплексной формы $\mathfrak G$ этой группы. При этом в $\mathfrak G$ существует такая область $\mathfrak A$, что: а) вещественная группа лежит на границе области \mathfrak{A} ; б) операторы $T_{\mathfrak{a}}$ при $\mathfrak{g} \in \mathfrak{A}$ вполне непрерывны и имеют след $S\left(T_{\mathfrak{g}}\right)$ в обычном смысле. След оператора T_g , где g — элемент вещественной группы, мы определим, тогда как предел $S(T_g)$ при $\mathfrak{g} \! \to \! g^{**}.$

Теорема 1. Пусть $[x, x] = x_1\bar{x}_1 + \ldots + x_p\bar{x}_p - x_{p+1}\bar{x}_{p+1} - \ldots - x_{2p}\bar{x}_{2p}$ и T_g — заданное представление аналитической серии группы A_p или B_p . Предположим, что g — регулярный элемент группы, т. е. все собственные значения матрицы д попарно различны. Рассмотрим те собственные значения матрицы д, которые по модулю больше единицы или, если они по модулю равны единице, отвечают собственному вектору x, для которого [x, x] < 0. Таких собственных значений имеется

точно р. Обозначим их через $\delta_1, \ldots, \delta_p$.

Тогда след $S(T_g)$ оператора T_g выражается следующей формулой:

для случая группы. A_p

$$S(T_g) = |\delta^{-n_1} \dots \delta^{-n_p}| \prod_{\alpha > \beta} (\delta_{\alpha}^{-1} - \delta_{\beta}^{-1})^{-1} (1 - \delta_{\alpha}^{-1} \delta_{\beta}^{-1})^{-1};$$

для случая группы В,

$$S(T_g) = |\delta^{-n_1} \dots \delta^{-n_p}| \prod_{\alpha > \beta} (\delta_{\alpha}^{-1} - \delta_{\beta}^{-1})^{-1} (1 - \delta_{\alpha}^{-1} \delta_{\beta}^{-1})^{-1} \prod (1 - \delta_{\alpha}^{-2})^{-1}.$$

Здесь положено

$$|\delta^{-n_1}\dots\delta^{-n_p}| = \begin{vmatrix} \delta_1^{-n_1}\dots\delta_1^{-n_p} \\ \vdots \\ \delta_p^{-n_1}\dots\delta_p^{-n_p} \end{vmatrix}, \quad n_j = l_j + \dots + l_p + (p-j),$$

где l_j — степень однородности функций f(z,w) пространства представления относительно j-й строки матрицы z ($j=1,\ldots,p$). T е o p е m а 2. Π усть f(g) — финитная бесконечно дифференцируемая функция на множестве G_0 регулярных элементов группы A_p или B_p . Tогда оператор $T_{i} = \int_{G} f(g) T_{g} d\mu(g)$ имеет след $S(T_{i})$ в обычном смысле,

* Наряду с описанными представлениями можно также определить представления

им контрагредиентные. ** Отметим, что след оператора T_g , определяемый здесь предельным переходом из комплексной области, не есть след в обычном смысле: будучи унитарным, оператор Т не имеет следа в обычном смысле.

причем $S(T_f) = \int_{G_0} f(g) S(T_g) d\mu(g)$, где $S(T_g)$ определяется в соответствии с теоремой 1 (ср. (3), теорема 5,4),

30. Недискретные серии неприводимых унитарных

представлений групп A_p и B_p .

Случай группы B_p . Для построения представлений недискретных герий воспользуемся новой матричной реализацией группы B_p , отличной рапиведенной в п. 1.

Зафиксируем натуральное число $r \leqslant p$, и пусть

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \cdot e_r \\ 0 & \sigma & 0 \cdot \\ e_r & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\tau} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e_r \\ 0 & \tau & 0 \\ -e_r & 0 & 0 \cdot \end{pmatrix}, \quad (3,1)$$

где

$$\sigma = \begin{pmatrix} e_{p'} & 0 \\ 0 & -e_{p'} \end{pmatrix}, \quad \tau = \begin{pmatrix} 0 & e_{p'} \\ -e_{p'} & 0 \end{pmatrix}, \quad p' = p - r, \tag{3.2}$$

а e_r , $e_{p'}$ — единичные матрицы соответствующих порядков. Тогда группу B_p можно реализовать как группу комплексных унимодулярных матриц, удовлетворяющих соотношениям $g \hat{\sigma} g^* = \hat{\sigma}$, $g \hat{\tau} g' = \hat{\tau}$.

В соответствии с (3,1) будем записывать матрицы g группы B_p в кле-

точной форме

$$g = \begin{pmatrix} g_{-1, -1} & g_{-1, 0} & g_{-1, 1} \\ g_{0, -1} & g_{0, 0} & g_{1, 0} \\ g_{1, -1} & g_{1, 0} & g_{1, 1} \end{pmatrix}. \tag{3,3}$$

Введем в рассмотрение следующие подгруппы группы B_p : 1) подгруппа K клеточных треугольных матриц с нулями под главной диагональю; 2) подгруппа Z клеточных треугольных матриц с нулями над главной диагонали; 3) подгруппа Z, получающаяся из Z транспонированием; 4) подгруппа D клеточных диагональных матриц*.

Любую матрицу $g \in B_p$, за исключением многообразия матриц меньшего числа измерений, можно представить, и притом однозначно, в виде g=kz, где $k \in K$, $z \in Z$. В свою очередь, любую матрицу $k \in K$ можно представить,

и притом однозначно, в виде $k=\zeta\delta$, где $\zeta\in \mathbb{Z}$, $\delta\in D$.

Подгруппа D состоит из матриц вида

$$\delta = \begin{pmatrix} g_{-1} & 0 & 0 \\ 0 & g_0 & 0 \\ 0 & 0 & g_1 \end{pmatrix}, \tag{3.4}$$

где g_1 —произвольная невырожденная вещественная матрица, $g_{-1}=g_1^{r-1}$ и g_0 является матрицей из группы $B_{p'}$ в ее старой реализации, описанной в п. 1.

Пусть теперь задано неприводимое унитарное представление T_g^{π} дискретной серии группы $B_{p'}$ и неприводимое унитарное представление \hat{T}_g полной группы вещественных матриц порядка r. Эти представления индуцируют неприводимое унитарное представление T_g группы B_p , определяемое следующим образом (ср. (3), стр. 382 — 383).

Пусть H- пространство функций f(z) на Z, для которых $\int |f(z)|^2 d\mu(z) < \infty$. Пусть H_1- пространство функций $\varphi(z_1)$, на котором действует представ-

^{*} Аналогичные подгруппы играют существенную роль в теории автоморфных функций (см. (⁷, ⁸)), где дана их геометрическая интерпретация).

ление T_g^{π} группы $B_{p'}$; H_2 — пространство функций $\phi(z_2)$, на котором действует представление \hat{T}_g группы вещественных матриц порядка r. Представление T_g строится тогда в тензорном произведении пространств H, H_1 и H_2 . Оператор представления T_g задается формулой

$$T_{gf}(z, z_{1}, z_{2}) = \hat{T}_{g_{1}} T_{g_{0}}^{\pi} f(z_{0}, z_{1}, z_{2}) \left[\frac{d\mu(z_{0})}{d\mu(z)} \right]^{1/s}.$$
 (3,5)

Здесь $z\overline{g} = \hat{z} \in Z$ определяется из соотношения

$$zg = \zeta \delta \hat{z}$$
, (3,6)

где $\zeta \in \mathbb{Z}$, $\delta \in D$, $\hat{z} \in Z$; g_1 и g_0 обозначают соответственно нижнюю и среднюю клетки матрицы δ из (3,6); операторы $T_{g_0}^{\mathfrak{q}}$ и \hat{T}_{g_1} действуют на f как на функцию соответственно от z_1 и от z_2 .

Случай группы A_p . Воспользуемся следующей матричной реализацией группы A_p . Зафиксируем четное натуральное число $2r \leqslant p$, и пусть

$$\widetilde{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{2r} \\ 0 & \sigma & 0 \\ -a_{2r} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \widetilde{\tau} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & b_{2r} \\ 0 & \tau & 0 \\ b_{2r} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

где

$$\sigma = \begin{pmatrix} e_{p'} & 0 \\ 0 & -e_{p'} \end{pmatrix}, \quad \tau = \begin{pmatrix} 0 & e_{p'} \\ e_{p'} & 0 \end{pmatrix}, \quad p' = p - 2r; \tag{3.8}$$

$$a_{2r} = \begin{pmatrix} & & \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \\ \\ \hline & 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad b_{2r} = \begin{pmatrix} & & \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ \\ \hline & 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$
 (3,9)

:матрицы порядка 2r.

Нетрудно проверить, что группу A_p можно реализовать как группу комплексных унимодулярных матриц g, удовлетворяющих соотношениям

 $g \circ g^* = \sigma$, $g \tau g' = \tau$.

Будем записывать, в соответствии с (3,7), матрицы из A_p в клеточной форме (3,3). Введем, как и раньше, треугольные подгруппы K, Z, Z группы A_p и подгруппу D клеточно диагональных матриц из A_p . Подгруппа D состоит из матриц вида (3,4), где матрицы g_1 пробегают группу, изоморфную полной группе кватернионных матриц порядка r, а матрицы g_0 пробегают группу матриц $A_{p'}$ в ее старой реализации, описанной в п. 1. Наконец, матрица g_1 однозначно определяется матрицей g_1 .

Данную выше конструкцию неприводимых унитарных представлений группы B_p можно теперь целиком перенести на группу A_p , при этом лишь полную группу вещественных матриц порядка r следует заменить

полной группой кватернионных матриц того же порядка *.

Поступило 10 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 И. М. Гельфанд, М. А. Наймарк, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 36 (1950). ² И. М. Гельфанд, М. И. Граев, Изв. АН СССР, сер. матем., 17, 189 (1953). ⁸ М. И. Граев, Тр. Моск. матем. общ., 7, 335 (1958). ⁸ Ниа Loo Keng, Harmonic Analysis of the Classical Domain in the Study of Analytic Functions of Several Complex Variables (на англ. яз.) Китай, стеклографировано (персводится в издательстве ИЛ). ⁵ А. Вогеl, Ргос. Nat. Acad. Sci. USA, 40, № 12, 1147 (1954). ⁶ Е. Сагtап, Аbh. Маth. Seminar, Hamburg, 11, 116 (1935). ⁷ И. И. Пятецкий-Шапиро, ДАН, 113, № 5, 980 (1957). ⁸ И. И. Пятецкий-Шапиро, ДАН, 124, № 4 (1959).

^{*} Отметим, что неприводимые унитарные представления группы кватернионных матриц, как и представления группы вещественных матриц, имеют сравнительно простую структуру.

Е. Б. ДЫНКИН

ЕСТЕСТВЕННАЯ ТОПОЛОГИЯ И ЭКСЦЕССИВНЫЕ ФУНКЦИИ, СВЯЗАННЫЕ С МАРКОВСКИМ ПРОЦЕССОМ

(Представлено академиком П. С. Александровым 21 II 1959)

Понятие эксцессивной функции, связанной с марковским процессом, было впервые введено Хантом (1). Для винеровского процесса оно совпадает обычным понятием неотрицательной супергармонической функции. Этому жакнейшему специальному случаю посвящена более ранняя работа Дуба 2)*. Естественная топология, связанная с субгармоническими функциями, жассматривалась А. Картаном в (4) и Дубом (2, 3). В настоящей заметке эти понятия вводятся в новой форме.

Формулируется ряд общих теорем о топологии и эксцессивных функциих, связанных с произвольными обрывающимися марковскими процессами. Чекоторые из этих теорем (например теорему 3) нетрудно доказать при помоци методов, развитых в работе Ханта (1). Другие (в частности теорема 4)

гребуют более сложных рассмотрений.

Мы будем пользоваться терминологией и обозначениями работ (5,6). § 1. Естественная топология в фазовом пространстве**.

1. Пусть $X = (x_t, \zeta, M_t, \mathbf{P}_x, \theta_x)$ — марковский процесс в измеримом пространстве (E, \mathcal{B}) , подчиненный условию $\mathbf{P}_x \{\zeta > 0\} = 1$ для всех $x \in E$. Положим $\Gamma \in \mathcal{B}_0$, если $\Gamma \in \mathcal{B}$ и \mathbf{P}_x {существует $\delta > 0$ такое, что $x_t \in G$

для всех $0 \leqslant t < \delta$ = 1.

Систему всех множеств, представимых в виде суммы множеств из \mathcal{B}_0 , обозначим через \mathcal{C}_0 . Система \mathcal{C}_0 содержит пустое множество и все пространство и замкнута относительно операций сложения произвольного нисла и пересечения конечного числа множеств. Следовательно, пара (E,\mathcal{C}_0) является топологическим пространством. Топологию \mathcal{C}_0 мы будем называть естественной топологией, связанной с марковским процессом X. Система \mathcal{B}_0 является базой для топологии \mathcal{C}_0 ***.

2. Условимся говорить, что марковский процесс $X=(x_t, \zeta, \mathcal{M}_t, P_x, \theta_t)$

является стандартным процессом, если:

 $2A.\ X$ задан в пространстве (E,\mathcal{B}) , где \mathcal{B} — система всех борелевских множеств топологического пространства (E,\mathscr{C}) , являющегося локально компактным хаусдорфовым пространством со счетной базой.

2Б. X непрерывен справа. 2В. X строго марковский.

лемент из $\mathscr E$ может быть представлен в виде суммы элементов из $\widetilde {\mathscr E}.$

^{*} Некоторые другие специальные процессы изучены с этой же точки зрения Дубом

в (³).

** Вопросы, составляющие содержание этого параграфа, неоднократно обсужда
инсь на семинаре под руководством автора в Московском университете. Доказатель
тва некоторых из приводимых ниже результатов основаны на соображениях, выска
вывавшихся во время этого обсуждения А. Д. Вентцелем и И. В. Гирсановым.

^{***} Мы говорим, что подсистема $\widetilde{\mathscr{C}}$ системы \mathscr{C} является базой для \mathscr{C} , если каждый

 2Γ . Если $\tau_n(\omega) \uparrow \tau(\omega) < \zeta(\omega)$ для всех $\omega \in \widetilde{\Omega}$, причем τ_n суть случайные величины, не зависящие от будущего, то при любом x $x_{\tau_n} \to x_{\tau}$ (почти наверное Ω , P_x)*.

 $2Д. \overline{\mathscr{M}}_{t+0} \subseteq \mathscr{M}_t **.$

Для того чтобы однородная переходная функция $P\left(t,\,x,\,\Gamma\right)$ в пространстве (E, \mathcal{B}) , описанном в пункте 2A, соответствовала некоторому стандартному процессу, достаточно, чтобы для всякой окрестности U точки x $\lim P\left(t,\;x,\;U\right)=1$ и чтобы операторы

$$T_t f(x) = \int_{\mathbf{R}} P(t, x, dy) f(y)$$

преобразовывали в себя пространство всех непрерывных функций, стремящихся к нулю «на бесконечности» (ср. (7)).

В дальнейшем до конца § 1 мы будем рассматривать только стандарт-

ные марковские процессы.

3. Положим $\tau(\Gamma) = \inf\{t: t>0, x_t \in \Gamma\}$ (если $x_t \in \Gamma$ для всех $0 \leqslant t \leqslant \zeta$, то полагаем $\tau = \zeta$). Пусть $\Gamma \in \mathcal{B}$. Функция $P_x \{ \tau(\Gamma) > 0 \}$ может принимать только значения 0 и 1. Точки, где она равна нулю, называются регулярными для Γ . Совокупность всех таких точек мы будем обозначать через Γ_r . Положим $\hat{\Gamma} = \Gamma \cup \Gamma_c$.

Лемма 1. Для любых $x \in E$, $\Gamma \in \mathcal{B}$

$$P_x \{ \tau(\Gamma_r) \gg \tau(\Gamma) \} = 1, \quad P_x \{ \tau(\hat{\Gamma}) = \tau(\Gamma) \} = 1.$$

Теорема 1. Множество Γ_r замкнуто в топологии \mathscr{C}_0 . Множество $\hat{\Gamma}$ является замыканием Γ в топологии $\mathscr{C}_0.$

Tеорема 2. Множества вида $E \setminus G_r$, где $G \in \mathscr{C}$, образуют базу то-

пологии \mathcal{C}_0 . § 2. Эксцессивные функции.

4. Пусть X — марковский процесс в измеримом пространстве (E, \mathcal{B}) . \mathcal{B} -измеримая функция f(x) ($x \in E$) *** называется эксцессивной для X, если:

4 А. Для любой не зависящей от будущего случайной величины т и

для всех $x \in E$ $M_x f(x_\tau) \ll f(x)$.

4 Б. Для любого $x \in E$ и любой последовательности не зависящих от будущего случайных величин τ_n такой, что $P_x \{ \tau_n \downarrow 0 \} = 1$, имеет место равенство $\lim M_x f(x_{\tau_n}) = f(x)$.

Доказывается, что:

а) эксцессивные функции неотрицательны;

- б) предел неубывающей последовательности эксцессивных функций эксцессивен;
 - в) если $g \geqslant 0$ и если интеграл

$$\mathbf{M}_{x}\int_{0}^{\zeta}g\left(x_{t}\right)dt$$

сходится, то он представляет собой эксцессивную функцию.

* Т. е. почти наверное на $\widetilde{\Omega}$ относительно меры \mathbf{P}_{x} .

^{**} Через \mathscr{N}_t обозначена σ -алгебра в пространстве $\Omega_t = \{\zeta > t\}$, порожденная множествами $\{x\in \Gamma,\ \zeta>t\}$ $(0\leqslant u\leqslant t,\ \Gamma\in\mathscr{P})$. Мы полагаем $A\in\mathscr{N}_{t+0}$, если для каждого u>t $\{A,\ \zeta>u\}\in\mathscr{N}_u$, и $A\in\overline{\mathscr{N}}_{t+0}$, если для каждой меры μ на σ -алгебре $\mathscr R$ найдутся множества A_1 , $A_2 \in \mathscr N_{t+0}$ такие, что $A_1 \subseteq A \subseteq A_2$ и $P_{\mu}(A_1) = P_{\mu}(A_2)$. *** Для функции f(x) допускается значение $+\infty$.

5. Пусть $P(t, x, \Gamma)$ — переходная функция в измеримом пространстве $E(\mathcal{B})$. Неотрицательная \mathcal{B} -измеримая функция f называется эксцессивной для $P(t, x, \Gamma)$, если при всех $t \geqslant 0$ $T_t f(x) \leqslant f(x)$ и $\lim_{t \to \infty} T_t f(x) = f(x)$.

Доказывается, что:

а) если $\lim_{t\to\infty} P(t,x,E)=0$, то функция f является эксцессивной для $P(t,x,\Gamma)$ тогда и только тогда, когда она является пределом неубывающей последовательности функций вида

$$f_n(x) = \int_0^\infty T_t g_n(x) dt \quad (g_n \geqslant 0)$$

(см. (1), стр. 66);

б) пусть \widetilde{A} — слабый инфинитезимальный оператор функции $P(t, x, \Gamma)$ и $f \in D_{\widetilde{A}}, f \geqslant 0$; чтобы f была эксцессивна для $P(t, \epsilon, \Gamma)$, необходимо и постаточно, чтобы $\widetilde{A}f(x) \leqslant 0$ для всех $x \in F$.

достаточно, чтобы $\widetilde{A}f(x) \leqslant 0$ для всех $x \in E$. T е o р е m а 3. Π усть X — строго маркоеский процесс c переходной функцией $P(j, x, \Gamma)$. Функция f(x) ($x \in E$) является эксцессивной для X

тогда и только тогда, когда она эксцессивна для $P(t, x, \Gamma)$.

Следствие. Если функция f(x) эксцессивна для процесса X, то она эксцессивна для всякого строго марковского подпроцесса \tilde{X} процесса X (при условии, что $\tilde{P}_x\{\tilde{\zeta}>0\}=1$ для всех $x\in E$).

6. Исследуем подробнее случай, когда процесс X непрерывен справа. Лемма 2. Пусть X— стандартный сильно феллеровский процесс. Гогда всякая эксцессивная для X функция полунепрерывна снизу. Всякая полунепрерывная снизу функция, удовлетворяющая условию 4 Å, эксцестивна для X.

Теорема 4. Пусть X— стандартный марковский процесс. Если сеотрицательная В-измеримая функция f удовлетворяет условиям 4 A, В для моментов первого выхода на компактные множества, то она въляется эксцессивной для процесса X.

7. Связь между естественной топологией, введенной в § 1, и эксцес-

ивными функциями устанавливается следующей теоремой.

Teopema 5. Пусть X — стандартный марковский процесс. Все функци, эксцессивные для X, непрерывны в естественной топологии \mathcal{C}_0 . Топоргию \mathcal{C}_0 можно охарактеризовать как наиболее слабую топологию, в когорой непрерывны есе эксцессивные функции для процесса X и для любого стандартного подпроцесса \widetilde{X} .

Доказательство теоремы 5 легко выводится из теоремы 2 и теоремы

.6 работы (1).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 19 II 1959

цитированная литература

¹ G. Н. Н u n t, J. of Math., 1, 1, 44 (1957). ² G. L. Doob, Trans. Am. Math. c., 77, 86 (1954). ³ G. L. Doob, Trans. Am. Math. Soc., 80, 216 (1955). ⁴ H. Саг. n, Ann. Univ. Grenoble (N. S.), Sect. Sci. Math. Phys., 22, 221 (1946). ⁵ Е. Б. Дыннин, Теория вероятн. и ее применения, 1, 1, 38 (1956). ⁶ Е. Б. Дынкин, Основания орим марковских процессов, М., 1959. ⁷ И. В. Гирсанов, Теория вероятн. и ее именения

^{*} Т. е. $T_t f(x)$ непрерывна для всякой ограниченной \mathscr{B} -измеримой функции f . $(^7)$).

MATEMATUKA

В. М. ИВАНОВА и А. А. ИВАНОВ

ПРОСТРАНСТВА СМЕЖНОСТИ И БИКОМПАКТНЫЕ РАСШИРЕНИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 2 III 1959)

Будем говорить, что на топологическом пространстве E класса T_1 задано отношение смежности σ для конечных систем замкнутых множеств E, если относительно каждой такой системы $\alpha = (F_1, F_2, \ldots, F_n)$ можно сказать, находится ли она в этом отношении (имеет место $\sigma(\alpha)$) или нет (не имеет места $\sigma(\alpha)$), и это отношение удовлетворяет аксиомам:

С 1. Если каждый элемент системы в содержит некоторый элемент

системы α и $\sigma(\alpha)$ имеет место, то имеет место $\sigma(\beta)$.

С 2. Если имеет место $\sigma(\alpha \cup \beta)$, то имеет место либо $\sigma(\alpha)$, либо $\sigma(\beta)$ ($\alpha \cup \beta$ — система, состоящая из всех сумм $A_i \cup B_i$, $A_i \in \alpha$, $B_i \in \beta$).

С 3. $\sigma(x, F)$, где x — одноточечное замкнутое множество, имеет место

тогда и только тогда, когда $x \in F$. Конечную систему α , для которой имеет место $\sigma(\alpha)$, будем называть

системой о-смежности или просто системой смежности.

Примерами отношений смежности могут служить:

1. $\sigma_{\rm n}$, определяемое условием: $\sigma_{\rm n}$ (α) имеет место тогда и только тогда, когда $\bigcap_{A \in \alpha} A \neq \Lambda$. Отношение смежности $\sigma_{\rm n}$ будем называть смежностью по пересечениям.

2. $\sigma_{\mathfrak{B}}$, где \mathfrak{B} — замкнутый базис E, определяемое условием: $\sigma_{\mathfrak{B}}(F_1, F_2, \ldots, F_n)$, имеет место тогда и только тогда, когда для любых базис-

ных замкнутых множеств $B_1, B_2, \ldots, B_n; F_i \subset B_i, \bigcap_{i=1}^n B_i \neq \Lambda$. Отношение смежности $\sigma_{\mathfrak{R}}$ будем называть смежностью по базису \mathfrak{B} .

Множества отношений смежности на топологическом пространстве можно частично упорядочить, положив $\sigma_1 \gg \sigma_2$, если каждая система σ_1 -смежности является системой σ_2 -смежности.

Ограничение заданного на E отношения смежности σ до отношения δ для пар замкнутых множеств E будем называть отношением близости на E и говорить, что σ и δ согласованы.

Теорема 1. Среди отношений смежности, согласованных с данным отношением близости δ , есть наименьший и наибольший элементы.

Наименьшим отношением смежности, согласованным с δ , является отношение σ_0 , определяемое условием: $\sigma_0(F_1, F_2, \ldots, F_n)$ имеет место тогда и только тогда, когда для любой системы $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots, \Sigma_n$ конечных замкнутых покрытий множеств F_1, F_2, \ldots, F_n можно выбрать по одному элементу из каждого покрытия так, что выбранные множества попарно δ -близки. Наибольшим отношением смежности, согласованным с δ , является отношение смежности σ_1 , определяемое условием: $\sigma_1(F_1, F_2, \ldots, F_n)$ имеет место тогда и только тогда, когда существуют такие δ -близкие множества Φ_1 и Φ_2 (возможно, совпадающие), что каждое F_i ($i=1,2,\ldots,n$) содержит либо Φ_1 , либо Φ_2 .

Отношение смежности о, являющееся наименьшим среди всех отношений смежности, согласованных с отношением близости δ, будем называть также главным отношением смежности.

Топологическое пространство $E \in T_1$ будем называть пространством близости, если на нем задано определенное отношение близости δ для пар замкнутых множеств, и сбозначать его через (E, δ) .

Топологическое пространство $E \in T_1$ будем называть пространством смежности, если на нем задано определенное отношение смежности о для конечных систем замкнутых множеств, и обозначать его через (E, σ) .

Пусть (E, σ) — пространство смежности. Систему замкнутых подмножеств Е будем называть системой о-смежности или просто системой смежности, если любая ее конечная подсистема является системой σ -смежности. Топологи́ческое пространство $E \in T_1$ можно определенным образом расширить до бикомпактного, присоединяя к E все максимальные системы о-смежности с пустым пересечением. Соответствующая конструкция этого расширения, обозначаемого через σE , в сбщем аналогична обычной конструкции расширения, использующей масимальные центрированные системы. С другой стороны, имеет место:

Теорема 2. Любое правильное бикомпактное расширение в классе Т пространства Е эквивалентно некоторому его с-расширению оЕ (правильным называют расширение, в котором совокупность замыканий мно-

жеств Е образует замкнутый базис расширения).

Таким образом, теория пространства смежности позволяет описать все правильные бикомпактные расширения топологических пространств в клас-

Теорема 3. Существует взаимно-однозначное соответствие между множеством всех правильных бикомпактных расширений пространства E в классе T_1 , определенных c точностью до эквивалентности, u множеством всех отношений смежности на Е. Каждому отношению смежности в сопоставляется при этом расширение $\circ E$, каждому правильному биком-пактному расширению E' (класса T_1) сопоставляется такое отношение смежности σ на E, что $\sigma(F_1, F_2, \ldots, F_n)$ имеет место тогда и только

тогда, когда $\overset{...}{\cap} \overline{F}_{i}^{E'} \neq \Lambda$.

Среди всех отношений смежности мы выделили оссбый класс главных отношений смежности. Будем называть соответствующие пространства смежности главными пространствами смежности, их бикомпактные о-расширения — главными расширениями. Главные расширения обладают специальными свойствами, некоторые из которых мы здесь приведем.

Будем говорить, что система $(F_1, F_2, ..., F_n)$ замкнутых множеств Eобладает свойством Σ, если для любой системы конечных замкнутых покрытий $\Sigma_1,\ \Sigma_2\ldots,\ \Sigma_n$ множеств $F_1,\ F_2,\ldots,\ F_n$ можно выбрать по одному элементу из каждого Σ_i так, что выбранные элементы имеют по-

парно непустое пересечение.

Tеорема 4. Правильное бикомпактное σ -расширение E (класса T_1) является главным тогда и только тогда, когда любая конечная система замкнутых в σE множеств, обладающая свойством Σ , имеет непустое

Теорема 5. Если ${}_{\circ}E$ — главное расширение $E; x_1, x_2$ — произвольные точки σE $(x_1 \neq x_2)$, то существуют такие замкнутые в E множества F_1 , F_2 , что $x_1 \in \overline{F}_1^{\sigma E}$, $x_2 \in \overline{F}_1^{\sigma E}$ и $\overline{F}_1^{\sigma E} \cap \overline{F}_2^{\sigma E} = \Lambda$.

Теорема 6. Существует взаимно-однозначное соответствие между множеством всех главных бикомпактных расширений E (в классе T_1) и множеством всех отношений близости на E. Каждому отношению близости δ сопоставляется при этом расширение $\sigma_0 E$ (σ_0 — главное отношение смежности, согласованное с δ), каждому главному бикомпактному

расширению E' сопоставляется такое отношение близости δ на E, что

 $\delta\left(F_1,\,F_2
ight)$ имеет место тогда и только тогда, когда $\overline{F}_1^{E'}\cap\overline{F}_2^{E'}
eq \Lambda$.

Эта теорема является по существу обобщением результата Ю. М. Смирнова (1), так как можно доказать, что устанавливаемое теоремой 6 соответствие между пространствами близости и главными бикомпактными расширениями совпадает с соответствием, установленным Ю. М. Смирновым везде, где последнее имеет смысл.

Заметим в заключение, что можно развивать аналогичную теорию, не ограничиваясь классом T_1 , однако при этом возникнут некоторые допол-

нительные трудности, которые, впрочем, можно преодолеть.

Поступило 27 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

УО. М. Смирнов, Матем, сборн., 31, № 3, 543 (1952).

MATEMATUKA

В. А. ИЛЬИН

РАЗРЕШИМОСТЬ СМЕШАННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО И ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЙ В ПРОИЗВОЛЬНОМ НОРМАЛЬНОМ ЦИЛИНДРЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 17 III 1959)

В настоящей работе изучается вопрос о разрешимости смешанной адачи для гиперболического уравнения

$$Lu - u_{tt} = -f(x, t)$$
 в цилиндре $\Omega_l = g \times [0 \leqslant t \leqslant l],$ (1) $u(x, 0) = \varphi(x), \quad u_t(x, 0) = \psi(x), \quad u|_{\Gamma} = 0$

смешанной задачи для параболического уравнения

$$Lu - u_t = -f(x, t)$$
 в цилиндре Ω_I , $u(x, 0) = \varphi(x)$, $u|_{\Gamma} = 0$. (2)

десь g — произвольная N-мерная область, ограниченная поверхностью Γ ; $=(x_1,\ x_2,\dots,\ x_N)$ — точка области $g;\ \Omega_l$ — (N+1)-мерный цилиндр, равый произведению $g\times [0\leqslant t\leqslant l];\ \varphi(x)$ и $\psi(x)$ — заданные функции, тределенные в области $g;\ f(x,\ t)$ — заданная функция, определенная в илиндре $\Omega_l;\ L$ — самосопряженный дифференциальный оператор

$$Lu = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[a_{ij}(x) \frac{\partial u}{\partial x_j} \right] - c(x)u$$
 (3)

ілиптического типа, определенный в некоторой открытой области C, держащей область g с границей. В этой области коэффициенты операра L удовлетворяют условию $a_{ii}=a_{ji}$ и условию эллиптичности

$$\sum_{i,j=1}^{N} a_{ij} \xi_i \xi_j \geqslant \alpha \sum_{\ell=1}^{N} \xi_i^2, \tag{4}$$

(e $\alpha = \text{const} > 0$, при любых вещественных ξ_i . Кроме того предполагается, то $c(x) \geqslant 0$ всюду в области C.

Главная цель настоящей работы — установление таких минимальных ебований на границу области g, при которых существуют классические

шения смешанных задач (1) и (2).

Мы сосредоточим наше внимание в основном на смешанной задаче (1), о смешанная задача (2) является во всех отношениях более простой. даче (1) для общего случая и для частных видов области g и операра L посвящены многочисленные работы (1-8). Наиболее общие условия врешимости смешанной задачи (1) установлены О. А. Ладыженской (7,8). отношении начальных функций φ и ф установленные О. А. Ладыженой условия разрешимости очевидно не являются существенно преувелиными *. Но на границу Г области g О. А. Ладыженская накладывает

^{*} Это показывает построенный нами пример (см. ниже).

чрезвычайно жесткие требования гладкости, исключающие из рассмотрения даже самые элементарные области и неограниченно растущие с увеличением числа N измерений (Γ предполагается [N/2]+4 раза непрерывно дифференцируемой в «местных» координатах).

В настоящей работе мы рассматриваем произвольную нормальную * область g. Цилиндр $\Omega_l = g \times [0 \leqslant t \leqslant l]$ мы называем нормальным,

если область д нормальна.

Нам удалось доказать, что смешанная задача (1) для гиперболического уравнения и смешанная задача (2) для параболического уравнения разре-

шимы (в классическом смысле) в любом нормальном цилиндре Ω_l .

Напомним, что О. А. Олейник (9) и Г. Таутц (10) доказали, что задача Дирихле для общего линейного эллиптического уравнения разрешима в любой нормальной области g, а еще ранее А. Н. Тихонов (11) доказал, что смешанная задача для однородного уравнения теплопроводности $\Delta u - u_t = 0$ разрешима в любом нормальном цилиндре Ω_l . Таким образом, теперь установлено единообразное условие разрешимости краевых и смешанных задач для уравнений всех трех типов, сводящее вопрос о разрешимости этих задач к хорошо изученному (см., например, (12)) вопросу о разрешимости задачи Дирихле для уравнения Лапласа.

Переходим к развернутой формулировке результатов.

 1° . Все упомянутые выше авторы ($^{1-8}$) исходят из довольно грубого определения классического решения смешанной задачи (1). Они называют классическим решением задачи (1) функцию u(x, t), дважды непрерывно дифференцируемую в замкнутом цилиндре Ω_l и удовлетворяющую всем условиям задачи (1) в обычном классическом смысле. Естественно прежде всего для случая произвольной нормальной области g дать такое предельно слабое определение классического ** решения, для которого была бы справедлива теорема единственности ***.

Определение 1. Назовем функцию u(x, t) слабо классическим решением смешанной задачи (1), если эта функция удовлетворяет следующим требованиям: 1) u(x, t) определена и непрерывна в замкнутом цилиндре Ω_l ; 2) те производные u(x, t), которые входят в уравнение $Lu-u_{tt}=-f$, существуют и непрерывны всюду внутри Ω_l ; 3) производная $\frac{\partial u}{\partial t}(x, t)$ кроме того непрерывна при $t=0, x\in g$; 4) u(x, t)

удовлетворяет всем условиям задачи (1) в обычном классическом смысле. В дальнейшем мы будем считать, что область g и коэффициенты оператора L удовлетворяют следующим двум условиям: 1) область g нормальна; 2) коэффициенты оператора L принадлежат в некоторой открытой области C, содержащей g с границей, классам ****

$$a_{ij}(x) \in C^{(1, \mu)}, \quad c(x) \in C^{(0, \mu)}(\mu > 0)$$
 (5)

** Т. е. решения, удовлетворяющего всем условиям задачи (1) в обычном классическом смысле.

^{*} Область g называется нормальной, если для этой области разрешима задача Дирихле для уравнения Лапласа при любой непрерывной граничной функции.

^{***} Тот факт, что область g только нормальна и ее граница не удовлетворяет никаким условиям гладкости, существенно усложняет дело. Это лишает нас возможности сослаться на теорему О. А. Ладыженской о единственности обобщенного в $\mathscr{L}_2\left(\Omega_l\right)$ решения (13 , 14), ибо эта теорема доказана лишь для области с дважды дифференцируемой границей.

^{****} Говорят, что функция f(x), определенная в некоторой замкнутой N-мерной области T, принадлежит в этой области классу $C^{(k,\,\mu)}$, если ее производные k-го порядка удовлетворяют в области T условию Гельдера с показателем μ . Говорят, что функция f(x), определенная в открытой области C, принадлежит в этой области классу $C^{(k,\,\mu)}$, если эта функция принадлежит классу $C^{(k,\,\mu)}$ в любой замкнутой области T, содержащейся в C.

кроме того удовлетворяют в области C требованиям $a_{ii}(x)=a_{ii}(x),$ (4)

 $c(x) \geqslant 0$. Эти два условия мы будем называть условиями А.

В работе (15) автора настоящей статьи и И. А. Шишмарева доказано, то при выполнении условий А существует полная ортонормированная истема классических собственных функций $v_n\left(x\right)$ оператора L и что эта истема является одновременно системой обобщенных собственных функций оператора L. Этот факт существенно используется в настоящей

Теорема 1. Если выполнены условия А, то может существовать

полько одно слабо классическое решение смешанной задачи (1).

Определение 2. Слабо классическое решение задачи (1) назовем ильно классическим, если это решение имеет интегрируемые с вадратом по цилиндру Ω_l первые производные, т. е. если существует

онечная энергия.

T е о p е м a 2. Пусть выполнены условия A и кроме того $\varphi \in C^{(1,\;\mu)}(g+\Gamma)$ $(\mu>0);\; \psi\;$ непрерывна в $(g+\Gamma);\; f(x,\;t)$ непрерывна в замкнутом цилиндре Ω_l . Тогда, если существует слабо классическое решение задачи (1), то это решение является одновременно сильно классическим и обобщенным в смысле Ладыженской ((8), стр. 72—73) решением этой задачи.

В дальнейшем мы будем называть сильно классическое решение за-

ачи (1) просто классическим.

2°. Вопрос о существовании классического решения смешанной задачи

1) мы решим при помощи классического метода Фурье.

Формальное применение метода Фурье для решения смешанной задачи 1) приводит к ряду

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} v_n(x) \left\{ \varphi_n \cos V \overline{\lambda_n} t + \frac{\psi_n}{V \overline{\lambda_n}} \sin V \overline{\lambda_n} t + \frac{1}{V \overline{\lambda_n}} \int_{0}^{t} f_n(\tau) \sin V \overline{\lambda_n} (t - \tau) d\tau. \right\}$$

$$(6)$$

Теорема 3. Пусть д — произвольная N-мерная нормальная область, одержащаяся вместе с границей Γ в некоторой открытой области C.Тусть коэффициенты оператора L, начальные функции arphi, ψ и правая

асть уравнения f удовлетворяют следующим требованиям:

1) Коэффициенты $a_{ij}(x)$, c(x) принадлежат классам (5) в области C, довлетворяют в C условию эллиптичности (4) и условиям $a_{ii}=a_{ii},$ $(x)\geqslant 0$ и кроме того в самой области g коэффициенты $a_{ij}(x)$ имеют xепрерывные * производные до порядка $\lceil N/2 \rceil + 2$, а коэффициент c(x) о порядка [N/2] + 1.

(2) $\varphi \in W^{([N/2]+3)}(g)$, $\varphi \in W^{([N/2]+2)}(g)$ и кроме того функции φ , $L\varphi$, ...

., $L^{[(N+4)/4]} \varphi$ и функции ψ , $L\psi$, ..., $L^{[(N+2)/4]} \psi$ принадлежат классу D(g). 3) $f \in W_2^{([N/2]+2)}(\Omega_l)$ и кроме того функции f, Lf, ..., $L^{[(N+2)/4]} f$ принад-

ежат классу $\check{D}_1(\Omega_l)$. Тогда ряд (6) и ряды, полученные однократным и двукратным почленым дифференцированием (6) по t, сходятся равномерно во всем замкнуом цилиндре $\Omega_l=g imes [0\leqslant t\leqslant l]$, а ряды, полученные однократным и вукратным почленным дифференцированием (6) по всем переменным, схоятся равномерно в любой строго внутренней подобласти цилиндра $\Omega_l.$

^{*} Для области д звездного типа требование непрерывности производных коэффижентов $a_{ij}(x)$ и c(x) можно заменить требованиями $a_{ij}\in \mathbb{W}_2^{([N/2]+2)}(g)$, $c(x)\in \mathbb{W}_2^{([N/2]+1)}(g)$. оследние требования менее жестки, чем те, которые С. Л. Соболев нашел для задачи оши ((17), стр. 222).

При этом сумма ряда (6) определяет классическое решение смешанной задачи (1).

30. Исходя из обычного определения классического решения смешан-

ной задачи (2), мы доказываем следующее утверждение.

T е о р е м а 4. Пусть g — произвольная N-мерная нормальная область, содержащаяся вместе c границей Γ в некоторой открытой области C. Пусть коэффициенты оператора L и начальная функция ϕ удов-

летворяют следующим требованиям:

1) Коэффициенты $a_{ij}(x)$, c(x) принадлежат классам (5) в области C, удовлетворяют в C условию эллиптичности (4) и условиям $a_{ij}=a_{ji}$, $c(x) \geqslant 0$ и кроме того в самой области g коэффициенты $a_{ij}(x)$ имеют непрерывные * производные до порядка [N/2], a коэффициент c(x)—до порядка [N/2]—1.

 $(g+\Gamma)$ и обращается в нуль

на границе Γ .

Тогда существует классическое решение смешанной задачи (2) для случая $f(x, t) \equiv 0$. Если же дополнительно требовать, чтобы в самой области g коэффициенты $a_{ij}(x)$ имели непрерывные производные до порядка $\lfloor N/2 \rfloor + 1$, а коэффициент c(x) — до порядка $\lfloor N/2 \rfloor$ и чтобы правая часть уравнения f удовлетворяла тем же условиям, что в теореме f , то можно утверждать существование классического решения смешанной задачи (2) общего вида.

Замечание 1. Если область не только нормальна, но и имеет границу Γ типа Ляпунова, то коэффициенты оператора L можно определять и подчинять указанным в теоремах 1-4 условиям гладкости только в

самой области g (см. (16), стр. 77—78).

Замечание 2. Подчеркнем, что сформулированные нами условия разрешимости смешанных задач (1) и (2) имеют в определенном смысле завершающий характер в двух отношениях: 1) в отношении требований на граничную поверхность Γ ; 2) в отношении требований на начальные функции φ и ψ . В отношении смешанной задачи (2) очевидно, что требование на φ является предельно точным. Требования на φ и ψ в теореме 3 совпадают с теми требованиями, которые С. Л. Соболев (17) получил для разрешимости задачи Коши. Но С. Л. Соболев показал ((17), стр. 161—162), что для задачи Коши эти требования не могут быть понижены на одну производную. Мы располагаем довольно простой модификацией примера Соболева на случай смешанной задачи в N-мерном кубе.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 24 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. И. Смирнов, ДАН, 14, № 1 (1937). ² Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, 1953. ⁸ Х. Л. Смолицкий, ДАН, 73, № 3 (1950). ⁴ Х. Л. Смолицкий, ДАН, 73, № 3 (1950). ⁵ Х. Л. Смолицкий, ДАН, 74, № 2 (1950). ⁶ О. А. Ладыженская, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁷ О. А. Ладыженская, ДАН, 85, № 3 (1952). ⁸ О. А. Ладыженская, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁷ О. А. Ладыженская, ДАН, 85, № 3 (1952). ⁸ О. А. Ладыженская, ДАН, 75, № 6 (1950). ⁸ О. А. Ладыженская, ДАН, 85, № 10 (1952). ⁸ О. А. Олейник, Матем. сборн., 24, № 1 (1949). ¹⁰ С. Таціг, Маth. Nachr., № 2, 279 (1949). ¹¹ А. Н. Тихонов, Бюлл. МГУ, секция А, 1, в. 9 (1938). ¹² М. В. Келдыш, Усп. матем. наук, 8, 171 (1941). ¹³ О. А. Ладыженская, ДАН, 97, № 3 (1954). ¹⁴ О. А. Ладыженская, Матем. сборн., 45 (87), № 2 (1958). ¹⁶ В. А. Ильин, И. А. Шишмарев, ДАН, 126, № 6 (1959). ¹⁶ К. Миранда, Уравнения с частными производными эллиптического типа, ИЛ, 1957. ¹⁷ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.

^{*} См. предыдущую сноску.

А. С. КАЛАШНИКОВ

ПОСТРОЕНИЕ ОБОБЩЕННЫХ РЕШЕНИЙ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА БЕЗ УСЛОВИЯ ВЫПУКЛОСТИ КАК ПРЕДЕЛОВ РЕШЕНИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ С МАЛЫМ ПАРАМЕТРОМ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 30 III 1959)

Рассмотрим в полосе $S\{0 \leqslant t \leqslant T, -\infty < x < \infty\}$ уравнение

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \varphi (u)}{\partial x} = 0 \tag{1}$$

начальным условием

$$u'(0, x) = u_0(x), \quad -\infty < x < \infty. \tag{2}$$

ак известно, если $\varphi''(u) \neq 0$, то существует единственное обобщенное шение задачи Коши (1), (2) при любой ограниченной измеримой функци $u_0(x)$; это решение может быть получено как предел при $\varepsilon \to 0$ режний уравнения

$$\varepsilon \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \varphi (u)}{\partial x} \quad \{(\varepsilon > 0)\}$$

начальным условием (2) (см. обзорную статью (1)). Случай, (когда

(и) меняет знак, изучался в работе $\binom{2}{1}$ (см. также $\binom{3}{1}$).

Будем считать, что функция $\varphi(u)$ дважды непрерывно дифференцируема $\varphi''(u)$ имеет конечное число нулей на любом конечном интервале измения u; функции $u_0(x)$, $u_0'(x)$, $u_0'(x)$ при $-\xi \infty < x < \infty$ ограничены и вют конечное число точек разрыва.

Определение (²). Назовем обобщенным решением задачи оши (1), (2) в полосе S ограниченную функцию $u\left(t,\;x\right)$ со следую-

ми свойствами:

а) Функция u(t, x) непрерывно дифференцируема всюду в S, кроме нечного числа гладких линий, на каждой из которых всюду (за исклютием, быть может, конечного числа точек) существуют предельные знатия для u(t, x) по каждую сторону от линии разрыва.

б) Для любого кусочно-гладкого замкнутого контура Γ , лежащего в S одержащего конечное число точек разрыва u(t,x), справедливо равен-

ם ת

$$\int_{\Gamma} u \, dx - \varphi(u) \, dt = 0.$$
 (4)

в) Во всех точках непрерывности $u_0(x)$ функция u(t, x) удовлетворяет рвию (2).

г) Во всех точках (t, x) разрыва u(t, x) (кроме, быть может, конечрочисла их) выполняется «условие E»: для любых значений w, променочных между u(t, x-0) и u(t, x+0), имеет место неравенство

$$\frac{\varphi(w) - \varphi(u(t, x - 0))}{w - u(t, x - 0)} \geqslant \frac{\varphi(u(t, x + 0)) - \varphi(u(t, x - 0))}{u(t, x + 0) - u(t, x - 0)}.$$
 (5)

В работах $(^2,^3)$ доказано, что так определенное обобщенное решение u(t,x) задачи Коши (1), (2) существует в некоторой полосе S, единственно и устойчиво относительно изменения начальной функции. В настоящей заметке мы покажем, что u(t,x) является пределом при $\varepsilon \to 0$ решений $u_\varepsilon(t,x)$ уравнения (3) с условием (2).

Вначале мы установим, что решения задачи Коши для уравнения

$$\varepsilon t \frac{{}^{t}\partial^{2} u}{\partial x^{2}} = \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \varphi (u)}{\partial x}$$
 (6)

с кусочно-постоянной начальной функцией сходятся при $\epsilon \to 0$ к соответствующему обобщенному решению уравнения (1); затем будет доказано, что решения задачи Коши для уравнения (3) с той же начальной функцией имеют тот же предел при $\epsilon \to 0$. Опираясь на этот результат, получим доказательство сходимости u_ϵ к u в общем случае.

Лемма 1. Решения $u^{\varepsilon}(t,x)$ уравнения (6) в полуплоскости $t\geqslant 0$,

удовлетворяющие начальному условию

$$u^{\varepsilon}(0, x) \equiv u_{-} \cdot npu \ x < 0; \qquad u^{\varepsilon}(0, x) \equiv u_{+} \quad npu \ x > 0,$$
 (7)

сходятся при $\varepsilon \to 0$ к обобщенному решению $u^*(t, x)$ задачи (1), (7) в

каждой точке непрерывности $u^*(t, x)$.

Доказательство. Однозначная разрешимость задачи (6), (7) устанавливается методами § 5 работы (1); функции u^{ϵ} зависят только от $\xi = x_i t$, так как вид уравнения (6) и условия (7) не меняются при замене x = kx', t = kt'.

Пусть для определенности $u_- < u_+$. Функция $u^*(t, x) \equiv u^*(\xi)$ строится в явном виде (4); она не убывает с ростом ξ , в точках непрерывности удовлетворяет либо равенству $\varphi'(u^*(\xi)) = \xi$, либо равенству $du^*(\xi)/d\xi = 0$, а в точках разрыва $\xi = \xi_i$ (число которых конечно) — соотношению

$$[u^*(\xi_i + 0) - u^*(\xi_i - 0)] \, \xi_i = \varphi \, (u^*(\xi_i + 0)) - \varphi \, (u^*(\xi_i - 0)). \tag{8}$$

Для функции с такими свойствами неравенство (5) равносильно неравенству

$$\int_{u_{-}}^{u} [\varphi'(w) - \xi^{*}(w)] dw \geqslant 0, \quad u_{-} \leqslant u \leqslant u_{+}, \tag{9}$$

где монотонная функция $\xi^*(u)$ определяется при $u_- < u < u_+$ следующим образом: $\xi^*(u) = \xi_i$ для $u^*(\xi_i - 0) < u < u^*(\xi_i + 0)$; если $u = u^*(\bar{\xi})$ для некоторого $\bar{\xi}$, причем $\phi'(u^*(\bar{\xi})) = \bar{\xi}$, то $\xi^*(u) = \bar{\xi}$; если $u = u^*(\bar{\xi})$ и $du^*(\bar{\xi})/d\xi = 0$, то $\xi^*(u)$ разрывна при u = u.

Функции $u^{\varepsilon}(\xi)$ удовлетворяют при $-\infty < x < \infty$ уравнению

$$\varepsilon \frac{d^2 u^{\varepsilon}}{d\xi^2} = [\varphi'(u^{\varepsilon}) - \xi] \frac{du^{\varepsilon}}{d\xi}$$
 (10)

и условиям

$$u^{\varepsilon}(-\infty) = u_{-}, \quad u^{\varepsilon}(+\infty) = u_{+}.$$
 (11)

Легко установить, что $du^{\varepsilon}/d\xi > 0$ при $-\infty < \xi < \infty$ и $du^{\varepsilon}/d\xi \to 0$ при $\xi \to \pm \infty$. По теореме Хелли ((5), стр. 496) некоторая последовательность $\{u^{\varepsilon_k}(\xi)\}$, где $\varepsilon_k \to 0$, сходится при каждом ξ , $-\infty < \xi < \infty$, к не убывающей ограниченной функции u (ξ).

Покажем, что \widetilde{u} (ξ) является обобщенным решением задачи (1), (7) Нетрудно доказать, что \widetilde{u} (ξ) $\equiv u_-$ при $\xi < \min_{u_- \leqslant u \leqslant u_+} \varphi'(u)$ и \widetilde{u} (ξ) $\equiv u_+$ при

 $v_{u_- \leqslant u \leqslant u_+} \varphi'(u)$. Умножая (10) на финитную функцию $f(\xi)$, интегрируя по частям и переходя к пределу при $\varepsilon_k \to 0$, установим, что функция $\widetilde{v}(\xi) = \xi \widetilde{u}(\xi) - \varphi(\widetilde{u}(\xi))$ имеет на любом конечном отрезке обобщенную производную в смысле С. Л. Соболева (6), равную $\widetilde{u}(\xi)$. Следовательно, $\widetilde{v}(\xi)$ абсолютно непрерывна, и поэтому в точках разрыва $\widetilde{u}(\xi)$ выполняется (8); кроме того, почти всюду $\widetilde{v}'(\xi) = \widetilde{u}(\xi)$, т. е. либо $\varphi'(\widetilde{u}(\xi)) = \xi$, либо $\widetilde{u}'(\xi) = 0$. Используя соотношение (8), монотонность $\widetilde{u}(\xi)$ и тот факт, что $\varphi''(u)$ имеет лишь конечное число нулей при $u_- \leqslant u \leqslant u_+$, легко показать, что число точек разрыва $\widetilde{u}(\xi)$ конечно.

Пусть $\xi^{\varepsilon}(u^{\varepsilon}(\xi)) \equiv \xi$ при $-\infty < \xi < \infty$, а $\widetilde{\xi}(u)$ определяется по $\widetilde{u}(\xi)$ так же, как $\xi^{*}(u)$ по $u^{*}(\xi)$. Очевидно , что $\xi^{\varepsilon_h}(u) \to \widetilde{\xi}(u)$ при $u_{-} < u < u_{+}$.

Имеем в силу (10)

$$\int_{u_{-}}^{u} \left[\varphi'(w) - \xi^{\varepsilon}(w) \right] dw = \int_{-\infty}^{\xi^{\varepsilon}(u)} \left[\varphi'(u^{\varepsilon}(\xi)) - \xi \right] \frac{du^{\varepsilon}(\xi)}{d\xi} d\xi = \varepsilon \frac{du^{\varepsilon}(\xi^{\varepsilon}(u))}{d\xi} > 0. \quad (12)$$

Можно показать, что функции $\xi^{\varepsilon}(u)$ имеют на отрезке $[u_{-}, u_{+}]$ равностепенно абсолютно непрерывные интегралы; это позволяет перейти к пределу под знаком первого интеграла в (12) ((5), стр. 168) и получить для $\widetilde{\xi}(u)$ неравенство (9).

Из (8) вытекает равенство (4) для \widetilde{u} ((1), стр. 7). Ввиду единственности обобщенного решения задачи (1), (7) \widetilde{u} (ξ) $\equiv u^*(\xi)$, и любая последова-

тельность $\{u^{\varepsilon}(\xi)\}$, где $\varepsilon \to 0$, сходится к $u^{*}(\xi)$ при $-\infty < \xi < \infty$.

Лемма 2. Решения $u_{\epsilon}(t,x)$ задачи (3), (7) в полуплоскости $t \geqslant 0$ сходятся при $\epsilon \rightarrow 0$ к функции $u^*(t,x)$; сходимость равномерная в каждой замкнутой ограниченной области, в которой $u^*(t,x)$ непрерывна.

Доказательство. Положим

$$U^{*}(t, x) = \int_{-\infty}^{x} [u^{*}(t, y) - u_{-}] dy,$$

$$U^{\varepsilon}(t,x) = \int_{-\infty}^{x} [u^{\varepsilon}(t,y) - u_{-}] dy, \quad U_{\varepsilon}(t,x) = \int_{-\infty}^{x} [u_{\varepsilon}(t,y) - u_{-}] dy$$

(существование этих интегралов доказывается как в (?)). Вследствие леммы 1 $U^{\varepsilon}(t,x) \to U^{*}(t,x)$ всюду при $t \geqslant 0$. Рассматривая уравнения для разностей $U_{\varepsilon_{1}} - U_{\varepsilon_{2}}$, $U_{\varepsilon_{1}} - U^{\varepsilon_{2}}$ и пользуясь принципом максимума, получим, что $U_{\varepsilon}(t,x) \to U^{*}(t,x)$ равномерно в любой ограниченной замкнутой области. Отсюда вытекает утверждение леммы, так как $\partial u_{\varepsilon} / \partial x \geqslant 0$.

Теорема. Пусть $u_0(x) \in C^{(2)}$ при $x \neq x_h$ и монотонна при $x_k - a \leqslant x < x_h$ и $x_h < x \leqslant x_h + a$, причем $\varphi''(u_0(x_h \pm 0)) \neq 0$ (k = 1, ..., n; a > 0). Тогда решения $u_{\varepsilon}(t, x)$ задачи (3), (2) сходятся при $\varepsilon \to 0$ к обобщенному решению u(t, x) задачи (1), (2) во всех точках непрерывности u(t, x), принадлежащих некоторой полосе $S_0\{0 \leqslant t \leqslant T_0, -\infty < x < \infty\}$ $(T_0 > 0)$.

Для доказательства теоремы достаточно устанавить, что $u_{\varepsilon} \rightarrow u$ вне линий разрыва u(t,x) в малых окрестностях Ω_k точек $(0,x_k)$ $(k=1,\ldots,n)$. В Ω_k все линии разыва u(t,x) выходят из точки $(0,x_k)$; крайние из них являются, вообще говоря, кривыми типа ударной волны или контактного разрыва, остальные — прямыми линиями типа контактного разрыва. Применяя лемму 2 и пользуясь принципом максимума, доказываем, что $u_{\varepsilon} \rightarrow u$ равномерно в Ω_k вне областей, каждая из которых заключена между двумя ломаными, аппроксимирующими (с любой степенью точности) одну

и ту же линию разрыва u(t,x). Отсюда следует утверждение теоремы для $\bigcup_k \Omega_k$. (Из уравнения для разности $u_\varepsilon - u$ с помощью принципа максимума получаем, что $u_\varepsilon \to u$ также и вне $\bigcup \Omega_k$ при $0 \leqslant t \leqslant T_0$, где $T_0 > 0$.)

Замечание. Если отказаться от условия $\varphi''(u_0(x_k \pm 0)) \neq 0$, то, используя приведенную выше теорему и теорему 2 из (2), можно доказать, что u_{ϵ} сходятся к u в L_2 .

Автор выражает благодарность проф. О. А. Олейник за ряд ценных

указаний.

Математический институт им. В. Λ . Стеклова Академии наук СССР Поступило 30 III 1959

цитированная литература

1 О. А. Олейник, Усп. матем. наук, 12, в. 3 (75), 3 (1957). ² О. А. Олейник, Усп. матем. наук, 14, в. 2 (86), 167 (1959). ³ О. А. Олейник, Научн. докль Высш. школы, № 3 (1958). ⁴ И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, 14, в. 2 (86) (1959). ⁵ И. П. Натансон, Теория функций вещественной переменной, М., 1957. ⁶ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ⁷ А. М. Ильин, О. А. Олейник, ДАН, 120, № 1, 25 (1958).

MATEMATUKA

м. м. лаврентьев

ОБ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯХ ПЕРВОГО РОДА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 31 III 1959)

Рассмотрим уравнение

$$A\varphi = f,\tag{1}$$

где A — вполне непрерывный оператор. Как известно, задача об определении функции φ по заданной функции f в классическом смысле некоректна, так как, вообще говоря, сколь угодно малым вариациям функции f иогут соответствовать сколь угодно большие вариации φ . Как и при расмотрении задачи Коши для эллиптических уравнений (см. (1)), задача тановится корректной, если сузить класс рассматриваемых решений. Классы орректности будут зависеть от оператора A.

В настоящей заметке предложен метод эффективного решения уравнетия (1), причем класс корректности и оценки, характеризующие корректность решения, предполагаются известными. Под эффективным методом ешения мы понимаем такой алгоритм, который дает возможность вычилять значения функции ф с некоторой гарантированной степенью точности

о приближенным значениям функции f (см. (1)).

Рассмотрен случай, когда класс корректности является образом сферы гильбертовом пространстве, после применения к пространству вполне епрерывного оператора.

Итак, пусть

$$\varphi = B\psi, \quad \|\psi\| = 1,$$

це B — некоторый вполне непрерывный оператор, и пусть имеет место педующее утверждение:

Если функция и удовлетворяет неравенствам

$$||u||_{L_2} \leqslant 1$$
, $||ABu||_{L_2} \leqslant \varepsilon$,

справедливо и неравенство

$$||Bu||_{L_2} \leqslant \delta(\varepsilon).$$

Сначала рассмотрим случай, когда AB есть положительный оператор. Тозначим через φ_{ε} функцию

$$\varphi_{\varepsilon} = B (AB + \varepsilon E)^{-1} f$$

оценим разность

$$\varphi - \varphi_{\varepsilon} = \varepsilon B (AB + \varepsilon E)^{-1} \psi.$$

Легко видеть, что функция

$$\omega = \epsilon (AB + \epsilon E)^{-1} \psi$$

$$\|\omega\| \leqslant 1$$
, $\|AB\omega\| \leqslant \varepsilon$.

Следовательно,

$$\|\varphi - \varphi_{\varepsilon}\| = \|B\omega\| \leqslant \delta(\varepsilon).$$
 (2)

Пусть теперь оператор AB неположительный. Рассмотрим вместо уравнения (1) уравнение

 $(AB)^*A\varphi = f', \tag{1'}$

где $f' = (AB)^* f$.

Легко видеть, что имеет место следующее утверждение: Если функция *и* удовлетворяет неравенствам

$$||u|| \leqslant 1$$
, $||(AB)^*ABu|| \leqslant \varepsilon$,

то справедливо и неравенство

$$||Bu|| \leq \delta (\sqrt{\varepsilon}).$$

Оператор $(AB)^*AB$ положительный, и, таким образом, общий случай сводится к рассмотренному.

Отметим, что если вместо условия $\|\psi\| \leqslant 1$ имеет место условие $\|\psi\| \leqslant M$,

то вместо (2) мы получим неравенство

$$\|\varphi - \varphi_{\varepsilon}\| \leqslant M\delta\left(\frac{\varepsilon}{M}\right).$$

Для вычисления φ_{ϵ} можно воспользоваться следующим представлением оператора $(AB + \epsilon E)^{-1}$:

$$(AB + \varepsilon E)^{-1} = \frac{1}{\lambda + \varepsilon} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(\lambda + \varepsilon)^k} (\lambda E - AB)^k,$$

где $\lambda \gg ||AB||$.

Пустъ теперь функция f известна приближенно с точностью до α , т. е. известна функция f_{α} , так что

$$||f_{\alpha} - f|| \leqslant \alpha, \tag{3}$$

и требуется по функции f_{α} определить с некоторой гарантированной степенью точности функцию φ .

Обозначим через фає функцию

$$\varphi_{\alpha\varepsilon} = B(AB + \varepsilon E)^{-1} f_{\alpha}$$

и оценим разность $\phi - \phi_{\alpha\epsilon}$. В силу (2), (3) имеем

$$\|\phi-\phi_{\alpha\epsilon}\|\leqslant \|\phi-\phi_{\epsilon}\|+\|\phi_{\epsilon}-\phi_{\alpha\epsilon}\|\leqslant \delta\left(\epsilon\right)+b\frac{\alpha}{\epsilon}\quad (b=\|B\|).$$

Наилучшая оценка получится, очевидно, в случае, когда

$$\delta\left(\varepsilon\right) = b \, \frac{\alpha}{\varepsilon} \,. \tag{4}$$

Таким образом, если функция f известна с точностью до α , число ε следует брать таким, чтобы выполнялось равенство (4). В этом случае полученная функция $\varphi_{\alpha\varepsilon}$ будет отличаться от искомой функции φ в метрике L_2 не более чем на 2δ (ε).

K интегральным уравнениям 1 рода сводится ряд задач математической физики, в частности задача Коши для эллиптических уравнений. Приведем один пример. Пусть $u\left(x,y\right)$ — гармоническая функция, регулярная в пря-

оугольнике $0 \leqslant x \leqslant \pi$, $0 \leqslant y \leqslant 1$ и удовлетворяющая соотношениям

$$u(0, y) = u(\pi, y) = u(x, 0) = 0, \quad \int_{0}^{\pi} u^{2}(x, 1) dx \leq M.$$

Пусть, далее, известна функция

$$f(x) = \frac{\partial}{\partial u} u(x, 0)$$

требуется по функции f(x) определить функцию u(x, y) внутри прямогольника.

Сформулированная постановка (задача Коши для уравнения Лапласа) ыла рассмотрена в работе (1). Легко видеть, что задача определения ункции $u(x, y_0)$ при фиксированном $y_0 < 1$ сводится к решению интегального уравнения I рода в рассмотренной постановке. Оператор A в даном случае состоит в том, что в прямоугольнике $0 \leqslant x \leqslant \pi$, $0 \leqslant y \leqslant y_0$ ещается задача Дирихле с граничными условиями

$$u(0, y) = u(\pi, y) = u(x, 0) = 0, \quad u(x, y_0) = \varphi(x)$$

затем от полученного решения u(x, y) берется производная по y на грезке $0 \leqslant x \leqslant \pi$, y = 0, т. е.

$$f = A\varphi = \frac{\partial}{\partial y} u(x, 0).$$

Оператор B состоит в том, что в прямоугольнике $0\leqslant x\leqslant\pi$, $0\leqslant y\leqslant1$ ещается задача Дирихле с граничными условиями

$$u(0, y) = u(\pi, y) = u(x, 0) = 0, \quad u(x, 1) = \psi(x)$$

затем решение рассматривается как функция x при $y=y_0$, т. е.

$$\varphi = B\psi = u(x, y_0).$$

Оценка устойчивости (см. (1)) в данном случае имеет вид: Из неравенств

 $\|\phi\|_{L_2} \leqslant 1$, $\|AB\phi\|_{L_2} \leqslant \epsilon$

педует неравенство

$$\|B\phi\|_{L_2} \leqslant \varepsilon^{1-y_0}y_0.$$

Поступило 4 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 М. М. Лаврентьев, Изв. АН СССР, сер. матем., 20, № 6 (1956),

MATEMATUKA

с. н. слугин

ДВУСТОРОННЯЯ ОЦЕНКА РЕШЕНИЯ ЛИНЕЙНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 III 1959)

1. В работе (¹) поставлена задача построения элементов a, b, дающих двустороннюю оценку $a \leqslant x \leqslant b$ искомого решения x уравнения, заданного на частично упорядоченном множестве X (²). Двусторонняя оценка более точна, чем обычная (по норме (даже обобщенной) или модулю) вида $|x-a| \leqslant \varepsilon$. Элементы a, b могут быть найдены, например, на основании предложений работ (¹,³), где элементы берутся в исходном пространстве X. В настоящей работе на основе идей, изложенных в (²), стр. 474 и (⁴), стр. 107, производится построение элементов в результате использования некоторого пространства \overline{X} более простой природы, чем исходное X, что облегчает практические приложения.

2. Пусть X - K-пространство (2), X'— его линейное полуупорядоченное подпространство (полное), причем для каждого элемента $x \in X$ существуют $a,b \in X'$ такие, что $a \leqslant x \leqslant b$ в $X; \overline{X} - K$ -пространство, изоморфное K-пространству X'. Из определения изоморфизма K-пространств (2) $\varphi \overline{X} = X'$ следуют аддитивность, однородность, положительность φ и φ^{-1} , инвариантность грани в преобразованиях φ , φ^{-1} и, следовательно, (ϱ)-не-

прерывность φ и φ^{-1} .

В дальнейшем H означает оператор, переводящий X в себя, $\Gamma - X'$ в себя. Определим оператор $\overline{\Gamma}$, переводящий \overline{X} в себя, формулой $\overline{\Gamma} \varphi^{-1} x' = \varphi^{-1} \Gamma x'$. Очевидно, изоморфизм сохраняет положительность и обратимость операторов, $\overline{\Gamma}^{-1} \varphi^{-1} x' = \varphi^{-1} \Gamma^{-1} x'$. Обозначим Ix = x, $J\overline{x} = \overline{x}$.

3. Вначале рассмотрим специальный случай уравнения Hx = y, когда

 $H^{-1} > 0$.

 $\tilde{\Pi}$ емма 1. Если $H_1>H_2$ аддитивны и положительно-обратимы, то

 $H_1^{-1} < H_2^{-1}$.

Теорема 1. Если $H \geqslant \Gamma$ на X', операторы H и Γ аддитивны и положительно-обратимы (H на X), то, взяв в \overline{X} произвольные элементы u, v, удовлетворяющие неравенствам в X $\varphi u \leqslant -y_-$, $\varphi v \geqslant y_+$, получим $\varphi \Gamma^{-1} u \leqslant x^* \leqslant \varphi \Gamma^{-1} v$, еде x^* — решение уравнения Hx = y.

4. Для положительной обратимости оператора достаточно условий теоремы 2 работы (3). Практически удобным является также другой

признак.

 Π е м м а 2. Если H и Γ (о)-линейны u на X' $|H| \leqslant \Gamma$, на \overline{X} $(J-\overline{\Gamma})^{-1}>0$, то I-H обратим, причем $|x^*|=|(I-H)^{-1}y|\leqslant \varphi(J-\overline{\Gamma})^{-1}\overline{u}$ для $\varphi u\geqslant |y|$. Если H>0, то $(I-H)^{-1}>0$.

Действительно, уравнение $x'-\Gamma x'=arphi u$ является мажорантным для

c - Hx = u.

5. Перейдем к более общему случаю, когда в уравнении x-Hx=y оператор I-H не обязательно положительно-обратим. Пусть H,H',H''-34

егулярные операторы класса H^0_0 (2); H переводит X в себя; H', H'' переодят X в X' и $0 \leqslant H'x \leqslant H^+x$, $0 \leqslant H''x \leqslant H^-x$ (x>0, $x\in Y$), где Y=X ибо Y=X'. Обозначим через Γ' , Γ'' сужения на X' операторов H', H'': X'=H'x', Y''=H''x', и положим Y=Y', Y''=Y''. Тогда рответствующие операторы $\overline{A},\,\overline{B}$ будут, очевидно, регулярными класса H^0_0 а X; A положителен.

Теорема 2. Выберем А таким, чтобы $(J-\overline{A})^{-1}>0$, и определим пементы х, х системой

$$(J-\overline{A})(\overline{x}-x)=\overline{y}-\underline{y}+z, \quad (J-\overline{B})(\overline{x}+\underline{x})=\overline{y}+\underline{y},$$

gey,y,z — произвольные элементы из $X,\;\partial$ ля которых выполняются неавенства в Х

$$\varphi \underline{y} \leqslant y \leqslant \varphi \overline{y}, \quad \varphi z \geqslant 2 (|H| + \alpha A) x_1;$$

 $\{ \in X' - \text{оценка по модулю решения } x^* \ y$ равнения x - Hx = y: $x_1 \geqslant |x^*|$; x = 1 при Y = X'; $\alpha = -1$ при Y = X.

Тогда $\varphi x \leqslant x^* \leqslant \varphi x$ в X.

Выбор указанного A всегда возможен, так как можно, например, притть A=0. Для существования x^* достаточно (2) существования полоительного решения x_0 мажорантного уравнения x - |H|x = |y|, тогда жно принять $x_1 \geqslant x_0$, а для этого достаточно условий леммы 2, при полнении которых можно принять $x_1 = \varphi (J - \overline{\Gamma})^{-1} \overline{u}$.

Доказательство теоремы 2 близко к доказательству подобного предлоения 3.23 главы 12 (2). Для случая A=0, т. е. x=y-z, x=y+z,

, $\varphi z \geqslant |H| x_1$, непосредственное доказательство просто:

$$\sqrt[q]{x} = \varphi(\overline{y} + \overline{z}) \gg y + |H|x_1 \gg y + |H|x^*| \gg y + |Hx^*| \gg y + Hx^* = x^*.$$
6. Приведем пример приложения теоремы 2 к функциональному уравнию

$$x(s) - \lambda SH(s, t) x(t) = y(s),$$

ке число $\lambda>0$ и S означает один из символов: $\sum_{t=1}^m$, $\sum_{t=1}^\infty$, $\int\limits_0^1 \cdot dt$, $\int\limits_0^\infty \cdot dt$. отребуем, чтобы $S|H(s,t)|<+\infty$. Обозначим $Hx=\lambda \hat{S}H(s,t)x(t)$. Неудно доказать, что $H^{+}x = \lambda SH(s,t)_{+}x(t)$, где $H(s,t)_{+}$ — положительная сть величины $H\left(s,t
ight) .$ Подобный вид имеет и $H^{ extsf{-}}$. В X установлены

тественные линеаризация и частичное упорядочение. Разделив множество значений t (и s) на n частей, на которых имеет ысл оператор $\mathrm{S}_k = \mathrm{S}$ для $t \in e_k$. В случае бесконечной алгебраической

стемы можно принять, например, $e_n = \{ \overline{p, \infty} \}, \ p \geqslant n$. Для сингулярного тегрального уравнения можно взять $e_n = (b, \infty), \ b > 0$.

В качестве пространства X' будет выступать множество всех «ступентых» элементов $x'(t) = \xi_k$ на e_k ; X — пространство векторов $\{\xi_k\}$.

Определим произвольные числа a_{ik} , $a_{ik}^{"}$ неравенствами $0\leqslant a_{ik}\leqslant$ $\lambda S_k H\left(s,t
ight)_+,\ 0\leqslant a_{ik}^*\leqslant \lambda S_k H\left(s,t
ight)_-,\ s\in e_i$ и положим $(H'x')\left(s
ight)=\sum_{k=1}a_{ik}'\xi_k$ и $s \in e_i$. Аналогично определим H''. В этом случае Y = X'. Если же $\leqslant a_{ik}^{'} \leqslant \lambda S_k \inf_{t \in e_k} H\left(s,t\right)_+, \ 0 \leqslant a_{ik}^{''} \leqslant \lambda S_k \inf_{t \in e_k} H\left(s,t\right)_-, \ s \in e_i \ (a_{ik}=0$ для не-

раниченного множества e_k), то, полагая (H'x) $(s)=\sum\limits_{k=1}^{\infty}a_{ik}'S_kx$ (t) / S_k 1 при e_i и аналогично для H'', придем к выводу, что $Y \stackrel{\kappa=1}{=} X.$

Составим $a_{ik}=a'_{ik}+a''_{ik},\ b_{ik}=a'_{ik}-a''_{ik}$ и потребуем положительной обратимости линейного преобразования $J-\overline{A}$ с матрицей $\|\delta_{ik}-a_{ik}\|$, $\delta_{ii}=1,\ \delta_{ik}=0$ при $i\neq k$ (например, все $a_{ik}=0$).

Определим числа η_i , ζ_i (стараясь подбирать $\overline{\eta}_i$, — $\underline{\eta}_i$, ζ_i меньшими) не-

равенствами

$$\underline{\eta}_i \leqslant y\left(t\right) \leqslant \overline{\eta}_i$$
 на e_i ; $\zeta_i \geqslant 2 \sum_{k=1}^n \left[\lambda S_k \left| H\left(s,t\right) \right| + \alpha a_{ik} \right] \xi_k'$ при $s \in e_i$,

где $\xi_k' \gg |x^*(t)|$ на e_k , выбор α указан в теореме 2. Например, по лемме 2 можно определить функцию $x_1(s) = \xi_k'$ на e_k системой

$$\xi_i' = \sum_{k=1}^n c_{ik} \xi_k' = u_i$$
, где $c_{ik} \gg \lambda S_k \mid H\left(s,t
ight) \mid$ при $s \in e_i$, $u_i \gg \mid y\left(t
ight) \mid$ на e_i .

Здесь требуется положительная обратимость линейного преобразования $J-\overline{A}$ с матрицей $\|\delta_{ik}-c_{ik}\|$. Это имеет место при достаточно малом λ : Лемма 3. Линейное преобразование с матрицей $\|\delta_{ik}-\lambda d_{ik}\|$, где все

 $d_{ik} \geqslant 0$, положительно-обратимо при $0 \leqslant \lambda \sum_{k=1}^n d_{ik} < 1$.

Менее жесткие условия малости параметра λ можно получить при использовании леммы 2 и абстрактной нормы пространства типа (B_K) ((2), стр. 477). Тогда, по теореме 2, числа ξ_k , определенные системой

$$\sum_{k=1}^{n} (\delta_{ik} - a_{ik}) (\overline{\xi}_k - \underline{\xi}_k) = \overline{\eta}_i - \underline{\eta}_i + \zeta_i, \quad \sum_{k=1}^{n} (\delta_{ik} - b_{ik}) (\overline{\xi}_k + \underline{\xi}_k) = \overline{\eta}_i + \underline{\eta}_i,$$

удовлетворяют неравенствам $\xi_k \ll x^*(t) \ll \xi_k$ на e_k .

7. Попутно отметим, что предложенный выбор пространства X' вообще обеспечивает бо́льшую близость соответствующего оператора \overline{H} к заданному на X оператору H, чем в условиях (4), стр. 121. А именно: $\xi=0$ в обозначениях (4), если положить там $a_{ik}=\lambda S_k H\left(s_i,t\right)$ (s_i — фиксированная точка участка e_i).

8. Аналогичную конкретизацию допускает и теорема 1 в указанном классе уравнений. Под символ S можно подвести и другие классы функ-

циональных операторов.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило 11 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Н. В. Азбелев, З. Б. Цалюк, Укр. матем. журн., 10, № 1, 3 (1958). 4 Л. В. Канторович, Б. З. Вулих, А. Г. Пинскер, Функциональный анализ в полуупорядоченных пространствах, 1950. 3 С. Н. Слугин, ДАН, 120, № 3, 472 (1958). 4 Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, в. 6(28), 89 (1948).

м. з. соломяк

АНАЛИТИЧНОСТЬ ПОЛУГРУППЫ, ПОРОЖДЕННОЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКИМ ОПЕРАТОРОМ В ПРОСТРАНСТВАХ L_p

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 III 1959)

1. В ряде работ (например (1-3)) при исследовании параболических равнений и систем использовался тот факт, что эллиптический оператор вляется производящим для некоторой полугруппы (4) линейных огранинных операторов. Однако свойства этой полугруппы оставались недотаточно изученными. Так, даже когда исследование велось в гильбертом пространстве, отмечалась и использовалась лишь сильная непрерывсть этой полугруппы.

В настоящей заметке устанавливается, что в пространствах L_p (p>1)элугруппа, порожденная эллиптическим (в случае системы сильно эллипическим (5)) оператором с однородными граничными условиями первого ода, аналитична в некотором секторе. Это показывает, что к исследоанию параболических уравнений и систем в $L_{ extit{p}}$ применимы результаты

ашей заметки (6).

2. Укажем предварительно некоторые свойства, которыми обладают роизводящие операторы аналитических полугрупп. Пусть полугруппа (ξ) , производящим оператором которой является — A, аналитична в неотором секторе, и пусть спектр A лежит правее мнимой оси. Тогда для ператора А сохраняют силу многие результаты, касающиеся самосопряенных положительно-определенных операторов в гильбертовом проранстве. Так, способом, указанным в (6), строятся дробные степени A; (6) установлено, что операторы $A^{\alpha}T(\xi)$ ($\alpha \geqslant 0$) ограничены и их нормы повлетворяют неравенству

$$||A^{\alpha}T(\xi)|| \leqslant \frac{C_{\alpha}}{\xi^{\alpha}}.$$
 (1)

ля самосопряженных положительно-определенных операторов в гильртовом пространстве это неравенство получено и широко использоно в (7).

В заметке (8) введено следующее понятие: пусть самосопряженный рложительно-определенный оператор A и произвольный оператор B $D\left(B
ight)\supset D\left(A
ight)$) в гильбертовом пространстве связаны тем условием, что ри некоторых $\gamma < 1$ для всех $x \in D(A)$ имеет место неравенство

$$||Bx|| \leqslant K_{\Upsilon} ||A^{\Upsilon}x||. \tag{2}$$

усть α — нижняя грань тех γ , для которых (2) выполнено. Тогда Bазывается оператором дробного порядка α относительно A. В (8) найден кже удобный критерий дробности порядка. Как само понятие, так и помянутый критерий оказались весьма полезными во многих вопросах $({}^9,{}^{10}).$

Понятие оператора дробного порядка сохраняет смысл и для рассмативаемого нами класса операторов в банаховых пространствах. Важно, что критерий заметки (8) переносится и на наш случай. Именно, имеет

T е о р е м а 1. Пусть оператор A таков, что полугруппа $T(\xi) = \exp[-\xi A]$ аналитична, и спектр A лежит в правой полуплоскости. Для того чтобы данный оператор В имел дробный порядок относительно A, необходимо, чтобы при всех $x \in D(A)$, $\gamma > \alpha$, $\delta > 0$ выполнялось неравенство

$$||Bx|| \le K_1 \delta^{1-\gamma} ||Ax|| + K_2 \delta^{-\gamma} ||x||$$
 (3)

 $(K_1, K_2$ не зависят от $\delta, x)$ и, если B допускает замыкание, то достаточно, чтобы неравенство (3) выполнялось для всех $\delta \leqslant \delta_0$ ($\delta_0 > 0$).

Достаточность доказывается так же, как в (8), доказательство необ-

ходимости опирается на (1).

3. Пусть Ω — конечная область n-мерного эвклидова пространства R_n , ограниченная достаточно гладкой границей Г. В замкнутой области Ω рассматривается уравнение

$$\lambda u - Au = f(x) \quad (\lambda = \sigma + i\tau) \tag{4}$$

с граничными условиями

$$u\Big|_{\Gamma} = \frac{\partial u}{\partial n}\Big|_{\Gamma} = \dots = \frac{\partial^{m-1} u}{\partial n^{m-1}}\Big|_{\Gamma} = 0.$$
 (5)

В уравнении (4)

$$Au = (-1)^m \sum_{\alpha_1 + \dots + \alpha_n = 2m} a_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}(x) \frac{\partial^{2m} u}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} + Tu$$
 (6)

(символом Tu обозначены младшие члены). Функция u(x) считается комплекснозначной; коэффициенты дифференциального выражения (6) вещественны, причем старшие коэффициенты m раз непрерывно дифференцируемы, остальные ограничены. Предполагается выполненным условие равномерной эллиптичности: существует такая постоянная $\gamma_0 > 0$, что для всех $x \in \overline{\Omega}$

$$\sum_{\alpha_1+\ldots+\alpha_n=2m} a_{\alpha_1,\ldots,\alpha_n}(x) l_1^{\alpha_1}\ldots l_n^{\alpha_n} \geqslant \gamma_0 (l_1^2+\ldots+l_n^2)^m.$$

В случае системы оператор Au, входящий в уравнение (4), предполагается сильно эллиптическим.

Теорема 2. Пусть эллиптический (в случае системы сильно эллиптический) оператор (6)—(5) является самосопряженным положительно-определенным (в смысле L_2). Тогда при всяком λ , не лежащем на полуоси $\lambda>0$, задача (4)—(5) для любой $f(x)\in L_p(\Omega)$ (p>1) имеет единственное обобщенное решение $u(x) \in W_p^{2m}(\Omega)$, и это решение удовлетворяет неравенству

$$||u||_{W_{p}^{2m}(\Omega)} \leqslant C_1 ||f||_{L_p(\Omega)}.$$
 (7)

Неравенство (7) выполняется равномерно относительно λ в любом секторе S_{φ} : $\varphi \leqslant \arg \lambda \leqslant 2\pi - \varphi$ ($\varphi > 0$).

Теорема 3. Пусть Аи — сильно эллиптический оператор порядка 2т с граничными условиями (5), представляющий собой (в смысле L_2) сумму самосопряженного положительно-определенного оператора и кососимметрического оператора. Тогда существует такой угол $\phi_0 < \pi/2$, что при всяком $\lambda \in S_{\varphi}$ $(\varphi > \varphi_0)$ задача (4)—(5) для любой $f(x) \in L_p(\Omega)$ (p > 1)имеет единственное обобщенное решение $u(x) \in W_p^{2m}(\Omega)$, и это решение равномерно относительно $\lambda \in S_{\varphi}$ удовлетворяет неравенству (7). При доказательстве теорем 2 и 3 используется осуществленное О. В. Гу севой (11) построение функции Грина первой краевой задачи для эллиптического уравнения и сильно эллиптической системы и теорема С. Г. Михлина (12) о мультипликаторах интегралов Фурье. К изучению уравнений и систем (не содержащих комплексного параметра) в L_p метод, основанный на использовании этих результатов, применил А. И. Кошелев (13 , 14), у которого мы заимствовали методику проведения оценок. Важную роль в доказательстве играют также неравенства типа теорем вложения, содержащие малый коэффициент при старших производных (9 , 15 , 16).

Из теорем 2 и 3 легко выводится:

Теорема 4. Пусть оператор A удовлетворяет условиям теоремы 2 или 3. Тогда для резольвенты $R(\lambda;A)=(\lambda I-A)^{-1}$ оператора A при $\lambda\in S_{\varphi}$ выполняется неравенство

$$||R(\lambda;A)||_{L_p} \leqslant \frac{C_2}{|\lambda|+1}.$$
 (8)

Применение теоремы 1 нашей заметки (6) приводит к следующему

утверждению.

Теорема 5. Пусть оператор А удовлетворяет условиям теоремы 2 или 3. Тогда — А является производящим оператором для пол**у**группы, аналитической в некотором секторе комплексной плоскости.

Используя теорему 4 статьи (9) и теоремы 1—4 настоящей статьи,

нетрудно доказать, что имеет место

Tеорема 6. Пусть выполнены условия теоремы 2 или 3. Тогда, каково бы ни было целое положительное число l < 2m, оператор дифференцирования порядка l является по отношению κ A оператором дробного порядка l/2m.

С помощью теоремы 7 заметки (6) отсюда выводится следующий ре-

вультат.

Teopema~7. Пусть выполнены условия теоремы 2 или 3. Если $Bu-\partial u \phi \phi$ еренциальный оператор порядка < 2m с ограниченными коэффициентами, то для оператора A+B утверждения теорем 2-4 сохраняют силу для всех $\lambda \in S_{\phi}$, лежащих вне достаточно большого круга; полностью сохраняет силу утверждение теоремы 5.

Поступило 27 III 1959

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Р. D. Lax, A. N. Milgram, Ann. of Math. Stud., № 33 (1954). 2 В. Э. Лянця, Матем. сборн., 35 (77), 2 (1954). 3 S. I to, Japanese J. Math., 27 (1957). 4 Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. 5 М. И. Вишик, Матем. сборн., 29 (71), 3 (1951). 6 М. З. Соломяк, ДАН, 122, № 5 (1958). 7 М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 112, № 6 (1957). 8 С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, 118, № 2 (1958). 9 В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, 122, № 6 (1958). 10 М. А. Красносельский, Е. И. Пустыльник, ДАН, 122, № 6 (1958). 10 М. А. Красносельский, Е. И. Пустыльник, ДАН, 122, № 6 (1958). 11 О. В. Гусева, ДАН, 102, № 6 (1955). 12 С. Г. Михлин, ДАН, 109, № 4 (1956). 13 А. И. Кошелев, ДАН, 116, № 4 (1957). 14 А. И. Кошелев, Усп. матем. наук, 13, в. 4 (82) (1958). 15 А. А. Киселев, О. А. Ладыженская, Изв. АН СССР, сер. матем., 21, 655 (1957). 16 В. П. Ильин, ДАН, 123, № 6 (1958).

MATEMATHKA

К. М. ФИШМАН

К ВОПРОСУ О ЛИНЕЙНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 II 1959)

В настоящей заметке рассматривается связь между линейными преобразованиями аналитических пространств и линейными операторами в банаховых пространствах. Эта связь позволяет, в частности, дать простое геометрическое объяснение ряда результатов работ $\binom{1-5}{}$ и указать их обобщение.

1. Пусть $\{B_r\}_{r>0}$ — семейство банаховых пространств, подчиненных условиям: 1) B_r является всюду плотным линеалом в $B_{r'}$ (r' < r) по $\|\cdot\|_{r'}$ в $B_{r'}$; 2) $\|\cdot\|_{r}$ является неубывающей функцией от r. Обозначим через \mathfrak{A}_r проективный предел семейства $\{\widetilde{B}_{r'}\}_{r'< r}$ и через $\overline{\mathfrak{A}}_r$ индуктивный предел семейства $\{B_{r'}\}_{r'}$, и через $\overline{\mathfrak{A}}_r$ и мы в дальнейшем будем обозначать пространства, связанные между собою описанным

образом.

Теорема 1. Для того чтобы линейный оператор A непрерывно отображал пространства: 1) \mathfrak{A}_{r_0} в $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$; 2) $\widetilde{\mathfrak{A}}_{r_0}$ в $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$; 3) \mathfrak{A}_{r_0} в $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$; 4) $\widetilde{\mathfrak{A}}_{r_0}$ в $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$; 6 $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$; 8 $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$; 9 $\widetilde{\mathfrak{A}}_{\rho_0}$ при соответствующем выполнении условий: 1) $\mathfrak{p}(r)$ определена на отрезке $[r_0-\eta,r_0]$ при некотором $\eta>0$, $\mathfrak{p}(r)<\mathfrak{p}_0$ и $\lim_{r\to r_0\to 0}\mathfrak{p}(r)=\mathfrak{p}_0$; 2) $\mathfrak{p}(r)$ некоторая функция, определенная для $r>r_0$, $\mathfrak{p}(r)>\mathfrak{p}_0$; 3) $\mathfrak{p}(r)$, определенная для $r>r_0$, $\mathfrak{p}(r)>\mathfrak{p}_0$; 4) $\mathfrak{p}(r)$ любая функция, определенная для $r>r_0$, $\mathfrak{p}(r)<\mathfrak{p}_0$ *.

В частности, при совпадении пространств B_r или $\widetilde{B}_{\mathfrak{o}}$ получим:

Следствие. Для того чтобы линейный оператор А непрерывно отображал: 1) банахово пространство $B \in \mathfrak{A}_{r_0}$; 2) $B \in \overline{\mathfrak{A}}_{r_0}$; 3) $\mathfrak{A}_{r_0} \in B$; 4) $\overline{\mathfrak{A}}_{r_0} \in B$, необходимо и достаточно, чтобы A был линейным ограниченным оператором соответственно: 1) из $B \in B_r$ при любом $r < r_0$; 2) из $B \in B_r$ при некотором $r > r_0$; 3) из $B_r \in B$ при некотором $r < r_0$; 4) из $B_r \in B$ при любых $r > r_0$.

Утверждения теоремы следуют в основном из свойств линейных преобразований общих проективных и индуктивных пределов (см. (8), § 2, предложения 2—4). Для случая, сформулированного выше, доказательство может быть получено непосредственно из связи сходимостей в про-

странствах B_r , \mathfrak{A}_r и $\overline{\mathfrak{A}}_r$.

Пусть
$$B_r$$
 реализуется как пространство всех $\left\{f\left(z\right)=\sum_{0}^{\infty}a_nz^n\right\}$ с $\left\|f\right\|_r=\sum_{0}^{\infty}\left|a_n\right|r^n<\infty$. Тогда \mathfrak{A}_r и $\overline{\mathfrak{A}}_r$ являются соответственно пространствами

^{*} В достаточных условиях имеется в виду, что результат действия A не зависит от r.

алитических функций в кругах |z| < r и $|z| \leqslant r$. Рассмотрим линейный ератор A, определенный на линеале, порожденном $\{z^n\}_0^{\infty}$ по формулам $z^n = \sum a_{mn} z^m = y_n *.$

В силу теоремы 1 и общего вида линейного ограниченного оператора

пространстве l_1 (7) получим:

Для того чтобы оператор A непрерывно отображал аналитические юстранства: 1) \mathfrak{A}_{r_0} в \mathfrak{A}_{ρ_0} ; 2) \mathfrak{A}_{r_0} в \mathfrak{A}_{ρ_0} ; 3) \mathfrak{A}_{r_0} в \mathfrak{A}_{ρ_0} ; 4) \mathfrak{A}_{r_0} в \mathfrak{A}_{ρ_0} , необходии достаточно выполнения условия

$$\sup_{n} \sum_{k=0}^{\infty} |a_{kn}|^{\frac{n}{p^k}(r)} < \infty, \tag{1}$$

е функция $\rho(r)$ подчинена соответственно условиям: 1) $\rho(r)$ определена $[r_0-\eta,\ r_0]$ при некотором $\eta>0$, $\rho(r)<\rho_0$ и $\overline{\lim}\ \rho(r)=\rho_0;\ 2)$ $\rho(r)$ которая функция, определенная для $r>r_0$, $\rho(r)>\rho_0$; 3) $\rho(r)$ определения при некотором $r< r_0$, $\rho(r)>\rho_0$; 4) $\rho(r)$ любая функция, определеня для $r > r_0$, $\rho(r) < \rho_0$.

Из (1) легко получить условия, данные М. Г. Хаплановым (см. (1), оремы 1—4) на основе теории пространств последовательностей, раз-

той в (6).

Замечание 1. Рассматривая другие виды пространств B_r , можно

оидать условиям (1) другую форму. Замечание 2. В случае 1) и $r_0=\rho_0$ нельзя заменить $\rho(r)$ через r. ействительно, матрица $[a_{ik}], \ a_{ik}=q^k$ при $k>2i, \ a_{ik}=1$ при $k\leqslant 2i,$ сображает непрерывно \mathfrak{A}_1 в \mathfrak{A}_1 и в то же время является неограниченым оператором из B_r в B_r при любом r < 1.

 $\mid 2$. Всюду в дальнейшем будем предполагать дополнительно, что B_r лолне непрерывно вложено в $B_{r'}\left(r' < r
ight)$. Отметим, что рассмотренная ише реализация B_r обладает этим свойством, что непосредственно слеует из общего вида вполне непрерывного оператора в l_1 (7).

Из следствия теоремы 1 может быть получена

Теорема 2. Для того чтобы линейный оператор А отображал гпрерывно аналитическое пространство \mathfrak{A}_{r_0} (соответственно \mathfrak{A}_{r_0}) в бана-

рво пространство B, необходимо и достаточно, чтобы $\lim \sqrt{\|y_n\|} < r_0$

рответственно $\overline{\lim} \sqrt{\|y_n\|} \leqslant r_0$), где $y_n = Az^n \in B$ $(n = 0, 1, \ldots)$.

|| Teopeмa 3. Для того чтобы линейный оператор A отображал гпрерывно банахово пространство В в аналитическое пространство $_{r_{
m o}}$ (соответственно ${\mathfrak A}_{r_{
m o}}$), необходимо и достаточно, чтобы функционалы n_n $(n=0,\ 1,\ \ldots)$ над B_n определенные соотношением Φ_n (x)= $=rac{1}{n!} \left[rac{d^n (Ax)}{dz^n}
ight]_{z=0} (x \in B; \ n=0,\ 1,\ldots)$ были ограниченными функционаими с нормами, удовлетворяющими условию

$$\overline{\lim_{n \to \infty}} \bigvee_{n = \infty}^{n} \overline{\|\Phi_{n}\|} \leqslant r_{\circ}^{-1}$$
 (соответственно $\overline{\lim_{n \to \infty}} \bigvee_{n \to \infty}^{n} \overline{\|\Phi_{n}\|} \leqslant r_{\circ}^{-1}$).

При доказательстве теорем 2 и 3 кроме следствия теоремы 1 мы ользуемся общим видом линейного ограниченного и вполне непрерывого оператора из B в $l_{
m 1}$ и из $l_{
m 1}$ в B, полученным И. М. Гельфандом

^{*} y_n принадлежит пространству, содержащему область значений оператора A.

в (7). Для частного случая $B=l_{p}$ и для пространств Банаха с базисом, удовлетворяющих ряду дополнительных условий, теоремы 2 и 3 сформу-

лированы в (1).

3. Теорема 4. Если A — линейный замкнутый оператор, отображающий: 1) \mathfrak{A}_{r_0} в \mathfrak{A}_{R_0} , где $R_0 > r_0$, или 2) \mathfrak{A}_{r_0} в \overline{B}_{r_0} или 3) $\overline{\mathfrak{A}}_{r_0}$ в B_{R_0} , где $R_0 > r_0$, то оператор A имеет дискретный спектр в \mathfrak{A}_{r_0} (соответственно в $\overline{\mathfrak{A}}_{r_0}$), m е. спектр оператора A состоит из собственных значений конечной кратности, не имеющих кроме нуля других предельных точек.

Доказательство. В случае 1) заключаем, что A линейно непрерывно отображает \mathfrak{A}_{r_0} в \mathfrak{A}_{R_0} и поэтому линейно ограниченно отображает B_r в $B_{R(r)}$ для $r \in [r_0 - \eta, r_0]$ и $R(r) < R_0$ с $\lim_{r \to r_0 - 0} R(r) = R_0$, где R(r) можно считать неубывающей и $R(r) > r_0$ на $[r_0 - \eta, r_0]$. Тогда A является линейным вполне непрерывным оператором из B_r в $B_{R_1(r)}$, где $r_0 < R_1(r) < R(r)$ ($r \in [r_0 - \eta, r_0]$), и тем более из B_r в B_r для тех же. Следовательно, спектр A в B_r дискретный. Для всех R_r , кроме собственных значений (они одни и те же для всех R_r), $(A - \lambda I)^{-1}$ взаимно-однозначно и непрерывно отображает R_r на R_r и потому и R_r на R_r на R_r на R_r и потому и R_r на R_r на R_r на R_r на R_r на R_r и потому и R_r на R_r на R

Переходя к реализации B_r , мы отчасти получили связь между свойством дискретности спектра матрицы, сжимающей аналитическое пространство (см. $(^2)$, $(^3)$), со свойством вполне непрерывности операторов

в банаховых пространствах.

Теорема 5. Если пространство \mathfrak{A}_R алгебраически содержит банахово пространство B и если топология \mathfrak{A}_R мажорируется топологией B, то линейный замкнутый оператор A, отображающий \mathfrak{A}_R в B, имеет в \mathfrak{A}_R дискретный спектр.

 \dot{W} з теоремы 5 следует, например, дискретность спектра матрицы, отображающей аналитическое пространство $\mathfrak{A}_{\mathbf{L}}$ в B, состоящее из всех

$$f(z)=\sum\limits_{0}^{\infty}a_{n}z^{n}$$
, для которых $\|f\|=\sup\limits_{n}|a_{n}|<\infty$. Этот факт был отмечен на

двух примерах в (2). Можно по-разному видоизменить пространство B. При приложении теорем 4 и 5 полезно отметить, что линейный матричный оператор, отображающий банахово пространство B с базисом в банахово пространство B с базисом всегда замкнут и потому (10) ограничен.

Исходя из соображений, аналогичных изложенным выше, можно получить различные конкретные условия дискретности спектра матриц, преобразующих аналитическое пространство. Так например имеет место:

преобразующих аналитическое пространство. Так например, имеет место: Те ор е ма 6. Пусть матрица $[a_{ik}]$ $(i, k=0, 1, \ldots)$ обладает свойствами: 1) $|a_{ik}| \leqslant C_q^k$ для $k > \varphi(i) \geqslant i$, где C > 0, 0 < q < 1, $\varphi(i)$ неубывающая функция от i; 2) $\lim_{k \to \infty} [\psi(k) - k] \neq -\infty$, где $\psi(k) = i$ равно-

сильно $k=\varphi(i),\ u$ 3) $\lim_{k\to\infty}\sum_{i\geqslant\psi(k)}|a_{ik}|=0$. Тогда оператор A, соответствующий матрице $[a_{ik}],\$ в базисе $\{z^n\}_0^\infty$ отображает \mathfrak{Y}_1 в себя и имеет дискретный спектр.

Доказательство. Для q < r < 1 имеем

$$\begin{split} \sup_{k>N} \; & \sum_{i=0}^{\infty} \; | \; a_{ik} | \; \frac{r^i}{r^k} \leqslant \sup_{k>N} \bigl\{ \sum_{i<\psi(k)} | \; a_{ik} | \; r^{i-k} + \sum_{i\geqslant\psi(k)} | \; a_{ik} | \; r^{i-k} \bigr\} \leqslant \\ & \leqslant \sup_{k>N} \Bigl\{ C \left(\frac{q}{r} \right)^k \frac{1}{1-r} + r^{\psi(k)-k} \sum_{i\geqslant\psi(k)} | \; a_{ik} | \Bigr\} \to 0 \; \; \text{при} \; \; N \to \infty \, . \end{split}$$

Следовательно, оператор A вполне непрерывно отображает B_r в B_r при q < r < 1, отображает поэтому \mathfrak{A}_1 в себя и имеет в \mathfrak{A}_1 дискретный спектр.

Замечание. Условия теоремы, очевидно, выполнены, если $\varphi(i)=i$ $|a_{ik}|\leqslant c_i\;(k=0,\;1,\;\ldots)$ с $\sum\limits_{i=0}^{\infty}c_i<\infty$. Этот результат другим путем оказан Н. Н. Рожанской ${5\choose i}$ при излишнем добавочном условии $|a_{ik}|\leqslant c_k'\;(i=0,\;1,\;\ldots)$ с $\sum\limits_{k=0}^{\infty}c_k'<\infty$.

Общность данной схемы позволяет сформулировать изложенные резульаты для пространств аналитических функций, заданных в областях другой ормы, и для аналитических пространств функций многих переменных.

Черновицкий государственный университет

Поступило 19 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Г. Хапланов, ДАН, 80, № 1 (1951). ² М. Г. Хапланов, Уч. зап. остовск. гос. унив., 82, в. 4 (1955). ³ М. Г. Хапланов, ДАН, 90, № 6 (1953). Г. С. Литвинчук, М. Г. Хапланов, Усп. матем. наук, 12, в. 4 (76) (1957). Н. Н. Рожанская, ДАН, 92, № 1 (1953). ⁶ G. Köthe, О. Тöрlitz, Ј. reine u. angew. Math., 171, 193 (1934). ⁷ И. М. Гельфанд, Матем. сборн., 4 (40), 2 (1938). ⁸ Ж. Себаштян-и-Сильва, Математика, 1 (1957). ⁹ К. М. Фишан, ДАН, 122, № 1 (1958). ¹⁰ С. С. Банах, Курс функціонального аналізу, 148.

Ю. И. ЯНОВ и А. А. МУЧНИК

О СУЩЕСТВОВАНИИ *k*-ЗНАЧНЫХ ЗАМКНУТЫХ КЛАССОВ, НЕ ИМЕЮЩИХ КОНЕЧНОГО БАЗИСА

(Представлено академиком М. В. Келдышем 9 III 1959)

Следуя (1), обозначим через P_k класс всех функций f_i (x_1, x_2, \ldots, x_n), определенных на наборах элементов множества $\{0,1,\ldots,k-1\}$ и принимающих значения из того же множества (это определение мы распространим и для $k=\aleph_0$, причем в этом случае в качестве соответствующего множества возьмем натуральный ряд). Множество функций $A \subseteq P_k$ называется k-з на чным замкнуто относительно суперпозиций. Подмножество B функций замкнутого класса A называется базис ом класса A, если: 1) любая функция f из A может быть представлена в виде суперпозиции функций из B и 2) никакая функция g из B не представима в виде суперпозиции остальных функций из B. Ясно, что если замкнутый класс имеет конечный базис, то всякий его базис конечен. Наличие конечного базиса у замкнутого класса означает известную простоту класса и сводит его задание к заданию конечного множества функций. Кроме того, задача алгебраической аксиоматизации замкнутых классов (2) имеет смысл только для классов с конечными базисами.

Возникают вопросы:

1. Всякий ли k-значный замкнутый класс имеет конечный базис?

2. Всякий ли k-значный замкнутый класс имеет базис?

3. Существуют ли k-значные замкнутые классы с бесконечным базисом?

Для k=2 эти вопросы были решены Постом (3), который описал все замкнутые классы из P_2 и показал, что всякий двузначный замкнутый класс имеет конечный базис и что P_2 содержит только счетное число замкнутых классов. Это означает, в частности, что в P_2 не существует замкнутого класса. являющегося пределом (в теоретико-множественном смысле) монотонно возрастающей последовательности замкнутых классов.

Для случая k > 2 поставленные вопросы оставались открытыми.

Эти вопросы являются частью общей задачи: в чем принципиальное различие между P_2 и P_k (k > 2) и в какой мере необходимо специальное изучение многозначных логик? В (3) Пост отметил, что любую задачу из $_{*}^{*}P_{k}$ можно свести к решению задачи в P_{2} , и тем самым ставилась под сомнение необходимость изучения k-значных логик (k > 2). Однако с появлением работ (4, 5) стало ясно, что между P_2 и P_k (k>2) есть принципиальное различие. Тем не менее относительно поставленных выше вопросов была выдвинута гипотеза ((1), стр. 77), что они решаются для конечных $k \geqslant 3$ так же, как и для k=2, т. е. что любой конечнозначный замкнутый класс имеет конечный базис. Для случая же k=80С. В. Яблонским (6) было получено отрицательное решение вопросов 1 и 2 и полжительное решение вопроса 3. В настоящей работе получены аналогичные ответы для любого конечного $k \geqslant 3$, а именно построены: пример трехзначного замкнутого класса, не имеющего базиса, и два примера трехзначных замкнутых классов с бесконечным базисом. Поскольку для всякого замкнутого класса легко построить изоморфный ему класс большей значности, то это дает решение вопросов 1-3 для любо- . о $k\geqslant 3$.

Теорема 1^* . Для всякого $k \geqslant 3$ существует k-значный замкнутый класс, не имеющий базиса.

Доказательство. Рассмотрим множество функций $A = \{f_n(x_1, \dots, x_n)\}$

 $[n=0,\ 1,\ 2,\ldots)$ из P_3 , где

$$f_0=0$$
, $f_i(x_1, x_2, \ldots, x_i)= \begin{cases} 1, \text{ если } x_1=x_2=\ldots=x_i=2, \\ 0 \text{ в остальных случаях } (i=1, 2, \ldots). \end{cases}$

Обозначим через A_n ($n=0,1,2,\ldots$) множество функций $\{f_0,f_1,\ldots,f_n\}$. Ясно, что любая су́пер́позиция функций $f_0,\ f_1,\ldots,f_n$ есть функция f_m , где $m\leqslant n$, а потому A и любое A_n суть замкнутые классы, причем $A_0 \subset A_1 \subset \ldots \subset A_n \subset \ldots \subset A$. А так как каждая функция f_n путем отождествления переменных порождает любую функцию f_m , где $1\leqslant m\leqslant n$, то никакое множество функций из A не может быть базисом A.

Следствие. Для всякого $k \geqslant 3$ существуют k-значные замкнутые классы, являющиеся пределами монотонно возрастающих последователь-

ностей замкнутых классов.

Действительно, в предыдущем примере $A=\lim A_n$.

 $Teopema\ 2.\$ Для всякого $k\geqslant 3$ существует k-значный замкнутый класс c бесконечным базисом.

Доказательство**. Рассмотрим для $n=2,3,\ldots$ функции

$$g_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) =$$

 $=\begin{cases}1, \text{ если } x_1=\ldots=x_{i-1}=x_{i+1}=\ldots=x_n=2, \ x_i=1, \ 2\ (i=1,\,2,\,\ldots,\,n),\\0 \text{ в остальных случаях.}\end{cases}$

Покажем, что множество функций $\{g_n\}$ $(n=2, 3, \ldots)$ является базисом некоторого замкнутого класса $B \subset P_3$. Действительно, пусть $h=g_m(x_{i_1},\ldots,x_{i_m})$, где некоторое x_{i_s} $(1\leqslant s\leqslant m)$ встречается по крайней мере на двух аргументных местах функции g_m . Тогда при $x_{i_s}=1$,

 $x_i = 2 \; (i \neq i_s) \;\; h = 0$, что отличает ее от любой из функций $\{g_n\}$.

Рассмотрим теперь произвольную суперпозицию $g_m(y_1, y_2, \ldots, y_m)$. Если больше одного y_i отличны от переменных, то функция $g_m(y_1, \ldots, y_m)$, очевидно, тождественно равна 0. Пусть теперь только один из y_1, \ldots, y_m отличен от переменного, например, пусть $y_1 = g_r(y_1', \ldots, y_r')$, а $y_i = x^{\sigma}$ $(i = 2, 3, \ldots, m)$. Тогда, так как $g_r = 0$ или 1, то при $x_{p_2} = 1$, $x_j = 2$ $(j \neq p_2)$ $g_m(y_1, x_{p_2}, \ldots, x_{p_m}) = 0$, что отличает функцию $g_m(y_1, \ldots, y_m)$ от любой из функций $\{g_n\}$. Таким образом, никакая функция g_n не может быть получена суперпозициями остальных функций из $\{g_n\}$ $(n = 2, 3, \ldots)$, что требовалось доказать.

Из этого доказательства непосредственно вытекает, что замкнутый класс B, порожденный множеством функций $\{g_n\}$ $(n=2,3,\ldots)$, содержит

континуум замкнутых подклассов, т. е. имеет место:

Теорема 3. Для всякого $k \geqslant 3$ в P_k содержится континуум раз-

личных замкнутых классов.

Это свойство многозначных логик существенно отличает их от двузначной и вносит дополнительные трудности в классификацию замкнутых классов.

* Ю. И. Янов.

^{**} Впервые 4-значный пример, доказывающий эту теорему для $k \ge 4$, был получен A. A. Мучником; снижение значности этого примера до 3 принадлежит О. Б. Лупанову.

Приведем еще один пример трехзначного замкнутого класса с бесконечным базисом, отличающийся тем, что его базисные функции принимают все три значения.

Рассмотрим для $n=3, 4, \ldots$ функции

$$h_n\left(x_1,\;x_2,\;\ldots,\;x_n
ight)=\left\{egin{array}{lll} 2,\;\mathrm{ес}\mathrm{Ли}\;\mathrm{один}\;\mathrm{из}\;x_i\;(i=1,\;2,\;\ldots,\;n) \\ &\mathrm{равен}\;1,\;\mathrm{a}\;\mathrm{остальныe}\;\mathrm{равны}\;2, \\ 1,\;\mathrm{ес}\mathrm{Ли}\;\mathrm{один}\;\mathrm{из}\;x_i\;(i=1,\;2,\;\ldots,\;n) \\ &\mathrm{равен}\;2,\;\mathrm{a}\;\mathrm{остальныe}\;\mathrm{равны}\;1, \\ 0\;\mathrm{b}\;\mathrm{остальныx}\;\mathrm{с}\mathrm{Лучаяx}. \end{array}
ight.$$

Покажем, что множество функций $\{h_n\}$ $(n=3,\ 4,\ \ldots)$ является базисом

некоторого замкнутого класса $C \subset P_3$.

Ясно, что всякое отождествление аргументов в функции $h_n(x_1, \ldots, x_n)$ дает функцию, не принадлежащую $\{h_n\}$ $(n=3, 4, \ldots)$. Рассмотрим произвольную суперпозицию Φ функций из $\{h_n\}$. Предположим, что Φ равно функции h_q $(q \geqslant 3)$, причем нас может интересовать только случай, когда формула h_q не входит в Φ . Пусть некоторая функция h_p $(p \neq q)$ входит в Ф так, что на ее аргументных местах стоят только переменные x_{i_1}, \ldots, x_{i_p} . Обозначим через $\mathfrak M$ множество переменных $\{x_{i_1}, \ldots, x_{i_p}\}$, а через $\overline{\mathfrak{M}}$ — множество всех остальных переменных, входящих в Φ и отличных от x_{i_1}, \ldots, x_{i_p} . Покажем, что $\widehat{\mathfrak{M}}$ пусто. Действительно, если $\overline{\mathfrak{M}}$ не пусто, т. е. в Φ найдется такое x_i , которое не содержится среди x_{i_1}, \ldots, x_{i_p} , то при $x_i = 1, x_j = 2 \ (j \neq i) \quad h_p(x_{i_1}, \ldots, x_{i_p}) = \hat{h}_p(2, \ldots, 2) = 0$ и, следовательно, $\Phi = 0$, что отличает Φ от всех функций h_n (ибо ясно, что Ф существенно зависит от всех своих аргументов). Далее, очевидно, среди x_{i_1}, \ldots, x_{i_p} нет повторяющихся переменных, ибо в противном случае либо Φ зависит только от двух переменных, либо h_p , а потому и Φ обращается в 0, когда одно из повторяющихся переменных равно 1, а все остальные переменные равны 2, что опять отличает Φ от всех функций h_n $(n \ge 3)$. Тогда, поскольку в $\{h_n\}$ имеется только одна функция, зависящая ровно от p переменных, то Φ либо не равна ни одной из функций h_n , либо равна функции h_p , что противоречит предположению.

> Поступило 5 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Яблонский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, **51**, 5 (1958). ² R. C. Lyndon, Trans. Am. Math. Soc., **71**, № 3 (1951). ³ E. L. Post, Ann. Math. Studies, 5, Princeton Univ. Press, 1941. ⁴ R. C. Lyndon, Proc. Am. Math. Soc., **5**, № 1 (1954). ⁵ J. Slupeski, C. R. Seanc. Soc. Sci. Varsovie, Cl. III, 32 (1939). ⁶ С. В. Яблонский, ДАН, **124**, № 5 (1959).

Г. И. БАРЕНБЛАТТ

О РАВНОВЕСНЫХ ТРЕЩИНАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ХРУПКОМ РАЗРУШЕНИИ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 21 III 1959)

10. Развитие трещин в хрупких материалах представляется слеующим образом. В материале имеется огромное число микротрещин, всезможным образом ориентированных. При увеличении нагрузки в опреденном месте тела достигается напряжение, достаточное для развития имеюейся в этом месте микротрещины некоторого размера. Начало развития икротрещины определяется некоторым условием, причем, поскольку ычно размер микротрещины мал сравнительно с характерным масштабом менения напряжений, можно представить себе напряженное состояние окрестности микротрещины, в соответствии со схемой Гриффитса(1), в виде

цнородного растяжения на бесконечности. ледует отметить, что в последние годы теоия Гриффитса была развита и усовершенстрвана в работах ряда исследователей, см. -4).) В ходе развития трещины ее размер величивается и, наконец, становится сравниым с характерным масштабом изменения наряжений. При определенных условиях когда приложенные разрывающие силы не пишком велики и область их приложения ала сравнительно с размерами тела) развиие трещины по достижении ею определенной пины останавливается — трещина становитя равновесной.

В предлагаемой заметке рассматриваются авновесные трещины, т. е. трещины, размеры

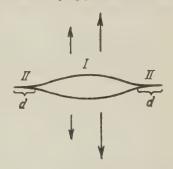


Рис. 1. I — внутренняя область трещины, II—концевая область трещины

оторых не меняются при данной нагрузке. Предполагается (см. ис. 1), что трещину можно разбить на две области: внутреннюю, де противоположные берега трещины отстоят друг от друга на значивльном расстоянии и взаимодействие их пренебрежимо мало, и коневую, где противоположные берега трещины близко примыкают руг к другу и действуют друг на друга весьма значительными по велине силами сцепления.

В основе всей схемы лежат три гипотезы:

1) Продольные размеры концевой области малы сравнительно с про-

ольными размерами всей трещины.

2) Распределение смещений точек поверхности трещины, в сечении онцевой области плоскостью, нормальной контуру трещины, не зависит поействующих нагрузок и для данного материала при данных условиях сегда одинаково. Силы сцепления, притягивающие друг к другу противорложные берега трещины, зависят только от распределения смещений в онцевой области, поэтому из сформулированной гипотезы вытекает незамсимость этих сил от нагрузок.

3) Противоположные берега трещины на ее кромках плавно смыкаются, или, что то же, напряжение на кромках трещины конечно. Эта гипотеза была впервые выдвинута С. А. Христиановичем (5) при рассмотрении задач образования и развития трещин в горных породах, где единственным сжимающим фактором является горное давление.

Обнаруживается, что размеры равновесной трещины однозначно определяются приложенными нагрузками и новой универсальной характеристикой

материала — модулем сцепления K.

 2° . Если в бесконечной плоскости имеется прямолинейный разрез вдоль оси x от x=a до x=b, по краям которого приложены нормальные усилия -g(x) (в противолежащих точках противоположных берегов трещины приложенные напряжения равны), то, используя метод Н. И. Мусхелишвили (6), можно показать, что условия конечности напряжений и, одновременно, плавного смыкания противоположных берегов на кромках x=b и x=a имеют, соответственно, вид

$$\int_{a}^{b} g(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx = 0, \quad \int_{a}^{b} g(x) \sqrt{\frac{b-x}{x-a}} dx = 0.$$
 (1)

При получении этих соотношений удобно использовать метод Л. И. Седова

(7), примененный им в теории тонкого крыла.

30. Рассмотрим бесконечную плоскую пластинку с прямолинейной равновесной трещиной под действием симметричной относительно трещины разрывающей нагрузки. Представим напряженное состояние в пластине с трещиной в виде суммы двух напряженных состояний, одно из которых соответствует пластинке без трещины, растягиваемой данной нагрузкой, а другое соответствует пластинке с трещиной, на поверхности которой приложены некоторые разрывающие усилия и силы сцепления. Для суммарного напряженного состояния внутренняя область трещины свободна от напряжений, а в концевой области действуют силы сцепления, поэтому интенсивность разрывающих трещину сжимающих усилий второго напряженного состояния равна по величине и обратна по знаку интенсивности p(x) растягивающих напряжений на линии симметрии для первого напряженного состояния. Для первого напряженного состояния смещения точек прямой линии симметрии равны нулю, поэтому смещения точек поверхности трещины полностью определяются вторым напряженным состоянием, которое соответствует условиям предыдущего пункта, причем распределение напряжений g(x) $g(x) = p(x) - G(x)(a \le x \le a + d); \quad g(x) = p(x) \quad (a + d \le x \le a + d);$ $\leq b-d$); g(x)=p(x)-G(x) ($b-d\leq x\leq b$), где a и b—координаты концов трещины, G(x) — интенсивность сил сцепления, d — ширина концевой области. При заданных нагрузках p(x) находится элементарно и может считаться заданной функцией.

В силу третьей гипотезы должны удовлетворяться условия (1); подстав-

ляя выражение g(x) в первое условие (1), получаем

$$\int_{a}^{b} g(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx =$$

$$= \int_{a}^{b} p(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx - \int_{b-d}^{b} G(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx - \int_{a}^{a+d} G(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx.$$
 (2)

Преобразуя второй интеграл, переходя в нем к новой переменной s=b-x и обозначая G(x) через F(s), получаем в силу малости d сравнительно с 2l=b-a (первая гипотеза)

$$I_2 = \int_{b-d}^b G(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx \approx \sqrt{2l} \int_0^d \frac{F(s) ds}{\sqrt{s}}.$$
 (3)

В силу второй гипотезы интеграл в правой части представляет собой овую универсальную характеристику материала, которую мы назовем одулем сцепления и обозначим через К. Модуль сцепления имеет размеррсть силы, деленной на длину в степени $^3/_2$. Таким образом, $I_2=K\sqrt{2l}$. налогично находим

$$I_{3} = \int_{a}^{a+d} G(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx \approx \frac{1}{\sqrt{2l}} \int_{0}^{d} F(s) \sqrt{s} ds = \frac{1}{\sqrt{2l}} \int_{0}^{d} \frac{F(s)}{\sqrt{s}} s ds < \frac{Kd}{\sqrt{2l}}, \quad (4)$$

ак что $I_3/I_2 = O\left(d/l
ight)$, и, в силу первой гипотезы, интегралом I_3 в раенстве (2) можно пренебречь. Итак, соотношения (1) дают нам два урав-

$$\int_{a}^{b} p(x) \sqrt{\frac{x-a}{b-x}} dx = K\sqrt{b-a}, \qquad \int_{a}^{b} p(x) \sqrt{\frac{b-x}{x-a}} dx = K\sqrt{b-a}, \quad (5)$$

пределяющие координаты концов трещины a и b (напомним, что $p\left(x\right)$ ожно считать заданной функцией). Если нагрузка p(x) симметрична отосительно x=0, т. е. p(x)=p(-x), a=-b=-l, то условия (5) овпадают и принимают форму соотношения

$$\int_{-l}^{l} p(x) \sqrt{\frac{l-x}{l+x}} \, dx = K\sqrt{2l} \,, \tag{6}$$

пределяющего полудлину трещины l.

4°. Аналогично, используя метод Снеддона (8), можно показать, что соношение, определяющее радиус осесимметричной трещины R, имеет вид

$$\int_{0}^{R} \frac{rp(r)dr}{\sqrt{R^2 - r^2}} = K \sqrt{\frac{R}{2}}, \qquad (7)$$

p(r) — распределение нормального напряжения в плоскости симметрии ои заданной осесимметричной и симметричной относительно плоскости рещины нагрузке в сплошном теле без трещины, которое можно считать

данным.

5°. Таким образом, размеры трещины однозначно определяются дейстиощей нагрузкой и обобщенной характеристикой сил сцепления матери**-**K — модулем сцепления K. Определив размеры трещины, мы могли бы ийти смещения точек поверхности трещины при данных ее размерах без иета сил сцепления. Естественно, что условие плавности смыкания на раях трещины при этом не выполнялось бы. Оказывается, что везде, кроме посредственной близости кромок трещины, смещения точек поверхности ещины будут близки к определенным таким образом смещениям. Это ознает, что силы сцепления существенно влияют только на величину трещины на распределение смещений непосредственно вблизи кромок трещины, но на распределение смещений в основной части трещины.

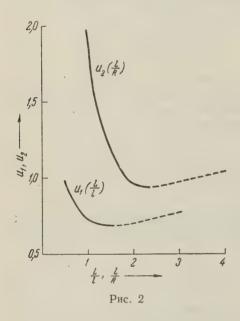
Модуль К связан с упругими характеристиками материала и поверхноным натяжением T, фигурирующим в теории Гриффитса (1) (или соответвующим параметром, фигурирующим в модифицированных теориях $({}^2,{}^3)$),

отношением $K^2 = \pi E \dot{T}/(1-v^2)$. 6° . Рассмотрим несколько примеров. Если трещина в бесконечной плосий пластинке образована приложенными к противоположным точкам ее верхности равными по величине и противоположными по направлению средоточенными силами P, то полудлина этой трещины l определяется соотшением $l=P^2/2K^2$. Если таким же образом создается осесимметричная ещина в бесконечном теле, то ее радиус R определяется соотношением

 $R=(P/\sqrt{2\pi}K)^{2/s}$. Оба эти соотношения с точностью до постоянного множителя можно получить, используя Π -теорему теории размерностей (9). Если трещина в бесконечной плоской пластинке образуется равными по величине и противоположными по направлению сосредоточенными силами, точки приложения которых отстоят друг от друга на расстояние 2L, то полудлина трещины l определяется соотношением

$$\frac{P}{KVL} = u_1 \left(\frac{L}{l}\right) = \left(\frac{L}{l}\right)^{-1/2} \left(1 + \frac{L^2}{l^2}\right)^{3/2} V \bar{2} \left[2 + \frac{L^2}{l^2} (3 + \nu)\right]^{-1}. \tag{8}$$

Если таким же образом создается осесимметричная трещина в бесконечном теле, то ее радиус R определяется соотношением



$$\frac{P}{\pi K L^{3/2}} = u_2 \left(\frac{L}{R}\right) =$$

$$= \left(\frac{L}{R}\right)^{-3/2} \left(1 + \frac{L^2}{R^2}\right)^2 \sqrt{2} \left[1 + \frac{2 - v}{1 - v} \frac{L^2}{R^2}\right]^{-1}. \tag{9}$$

Графики функций u_1 и u_2 даны на рис. 2. Как видно, в обоих случаях существует некоторое критическое значение силы $P_{\rm крит}$, так что при $P < P_{\rm крит}$ равновесной трещины не образуется (уравнения (8) и (9) не имеют решений). При $P = P_{\rm крит}$ сразу же образуется равновесная трещина конечного размера. При $P > P_{\rm крит}$ уравнения (8) и (9) имеют два корня; область корней, не имеющих физического смысла, показана пункти-

ром (соответствующие состояния равновесия неустойчивы).

Подробное изложение работы будет опубликовано в журнале «Прикладная математика и механика».

Институт геологии и разработки горючих ископаемых Академии наук СССР

50

Поступило 13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., sel. A, 221, 180 (1920). ² E. Orowan, Welding J., Res. Suppl., March (1955). ⁸ G. R. Irwin, J. Appl. Mech., 24, № 3 (1957). ⁴ H. F. Bueckner, Trans. ASME, 80, № 6 (1958). ⁵ Ю. П. Желтов, С. А. Христианович, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1955). ⁶ H. И. Мусхелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости, Изд. АН СССР, 1954. ⁷ Л. И. Седов, Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики, 1950. ⁸ И. Снеддон, Преобразования Фурье, ИЛ, 1955. ⁹ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М.— Л., 1957.

Н. Н. МОИСЕЕВ

К ТЕОРИИ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ ТЕЛА С ЖИДКОСТЬЮ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 25 III 1959)

1. Разнообразные технические задачи требуют исследования колебаний упругого тела, внутри которого находится жидкость; жидкость может при этом частично или целиком заполнять полость. Рассмотрим эту задачу в простейшей постановке, когда упругое тело может быть схематизировано

как балка с прямолинейной осью жесткости, для которой справедлива гипотеза плоских

сечений.

Свяжем с осью жесткости систему коорцинат Охуг, а со свободной поверхностью тяжелой идеальной и несжимаемой жидкости систему $O_1 x_1 y_1 z_1$ (см. рис. 1).

Смоченную поверхность полости обознаним Σ, свободную поверхность в состоянии покоя S. Область, ограниченную поверх-

ностью $\Sigma + S$, обозначим τ .

Рассмотрим бесконечно малые крутильные и изгибные в плоскости уОг колебания балки. Движение жидкости, которое вызывается этими колебаниями, предположим потенциальным, скорости и амплитуды волн — бес-

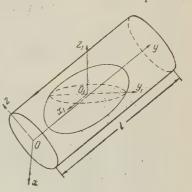


Рис. 1

конечно малыми. Через $Z(y,\ t)$ обозначим прогиб, через $\theta(y,t)$ — угол закручивания, через ζ $(x_1,\ y_1,\ t)$ — апликату свободной поверхности. Введем операторы H_1 и H_2 :

$$H_1u(Q) = \int_{\Sigma} H(P,Q)u(Q) dS_Q; \quad H_2u(Q) = \int_{\Sigma} H(P,Q)u(Q) dS_Q,$$

где H(P,Q) — функция Грина задачи Неймана для области au.

Колебание жидкости происходит в поле силы тяжести. Внешние силы, действующие на балку, предполагаются консервативными, зависящими линейно от Z и θ .

2. Проще всего составить уравнения движения такой системы, исполь-

вуя принцип Гамильтона

$$\delta \int_{0}^{t} (T - U) dt = 0. \tag{1}$$

Кинетическая и потенциальная энергии системы будут

$$T = \frac{1}{2} \int_{0}^{t} \{A_{11}Z_{t}^{2} + 2A_{12}Z_{t}\theta_{t} + A_{22}\theta_{t}^{2}\} dy + \frac{\rho}{2} \int_{\tau}^{t} \{\nabla H_{1}\gamma Z_{t} + \nabla H_{1}\gamma^{*}\theta_{t} + \nabla H_{2}\zeta_{t}\}^{2} d\tau,$$

$$U = \frac{1}{2} \int_{0}^{t} \{C_{1}(Z_{yy})^{2} + C_{2}\theta_{y}^{2} + B_{1}Z^{2} + B_{2}\theta^{2}\} dy + \frac{\rho g}{2} \int_{S}^{\tau} \zeta^{2} ds.$$
(2)

Здесь $A_{11}(y)$ — погонная масса; $A_{22}(y)$ — погонный момент инерции; $A_{12}(y)$ определяется взаимным расположением оси жесткости и оси центров тяжести сечений; $\gamma = \cos{(nz)}$; $\gamma^* = z\cos{(nx)} - x\cos{(nz)}$; $C_1(y)$, $C_2(y)$ — жесткости на изгиб и кручение; $B_1(y)$ и $B_2(y)$ — функции, характеризующие внешние силы; ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Используя определения операторов H_1 и H_2 , уравнение (1) можно привести к следующей системе интегро-дифференциальных уравнений:

$$A_{11}Z_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma H_{1} \gamma Z_{tt} ds + \rho \int_{s_{y}} \gamma H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + \rho \int_{s_{y}} \gamma H_{2} \zeta_{tt} ds + A_{12} \theta_{tt} + (C_{1}Z_{yy})_{yy} + B_{1}Z = 0,$$

$$A_{12}Z_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma Z_{tt} ds + A_{22} \theta_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + A_{22} \theta_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + A_{22} \theta_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + A_{22} \theta_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + A_{22} \theta_{tt} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + A_{22} \theta_{tt} ds + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} ds + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*} H_{2} \zeta_{tt} ds - (C_{2} \theta_{y})_{y} + B_{2} \theta = 0,$$

$$\rho H_{1} \gamma Z_{tt} + \rho H_{1} \gamma^{*} \theta_{tt} + \rho H_{2} \zeta_{tt} + \rho g \zeta = 0;$$
(3)

 s_y — контур сечения поверхности Σ плоскостью, перпендикулярной оси Oy. Н. Е. Жуковский показал (1), что твердое тело с жидкостью внутри, если последняя полностью заполняет полость и движение жидкости потенциально, в динамическом отношении эквивалентно некоторому другому твердому телу, с массой, равной массе системы тело + жидкость, и с некоторым вполне определенным тензором инерции. Система (3) показывает, что в рассматриваемом случае такой аналогии нет. Даже если $\zeta \equiv 0$ (свободная поверхность отсутствует), то ускорения в данном сечении определяются не только силами, действующими в данном сечении, но и ускорениями в других сечениях. Таким образом, в общем случае не существует эквивалентной балки. Одновременно это означает, что гипотеза плоских сечений не может быть использована для описания движения жидкости.

3. Введем следующие обозначения.

 E_1 — пространство функций $u_1(y)$, $y \in [0, l]$, с суммируемым квадратом на [0, l] и обладающих четвертыми обобщенными производными со скалярным произведением

$$(u_1, v_1)_1 = \int_0^l u_1 v_1 dy. \tag{4}$$

 E_2 — пространство функций $u_2(y)$, $y \in [0, l]$, с суммируемым квадратом на [0, l], обладающих вторыми обобщенными производными. Скалярное произведение в E_2 имеет вид (4).

 E_3 —гильбертово пространство функций $u_3(P)$, $P \in S$, с суммируемым квад-

ратом на S и со скалярным произведением вида (4).

 $E = E_1 + E_2 + E_3$ — прямая сумма пространств F_i со скалярным про-изведением

$$(x_1, x_2) = (u_1, v_1)_1 + (u_2, v_2)_2 + (u_3, v_3)_3$$

здесь $x = {}^{\cdot}$ вектор с компонентами $u_1, u_2, u_3.$

Введем операторы L_{ij} и M_{ij} , действующие из E_i в E_i :

$$L_{11}u_{1} = A_{11}u_{1} + \rho \int_{s_{y}} \gamma H_{1}\gamma u_{1}ds, \quad L_{12}u_{2} = A_{12}u_{2} + \rho \int_{s_{y}} \gamma \dot{H}_{1}\gamma^{*}u_{2}ds,$$

$$L_{13}u_{3} = \rho \int_{s_{y}} \gamma H_{2}u_{3}ds, \quad L_{21}u_{1} = A_{12}u_{1} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*}H_{1}\gamma u_{1}ds,$$

$$L_{22}u_{2} = A_{22}u_{2} + \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*}H_{1}\gamma^{*}u_{2}ds, \quad L_{23}u_{3} = \rho \int_{s_{y}} \gamma^{*}H_{2}u_{3}ds,$$

$$L_{31}u_{1} = \rho \dot{H}_{1}\dot{\gamma}\dot{u}_{1}, \quad L_{32}u_{2} = \rho H_{1}\gamma^{*}u_{2}, \quad L_{33}u_{3} = \rho H_{2}u_{3},$$

$$\dot{M}_{11}u_{1} = (C_{1}u_{1y})_{yy} + B_{1}u_{1}, \quad \dot{M}_{22}u_{2} = -(C_{2}u_{2})_{y}, \quad \dot{M}_{33}u_{3} = \rho gu_{3},$$

$$L = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{12} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix}, \quad \dot{M} = \begin{vmatrix} M_{11} \\ M_{22} \\ M_{33} \end{vmatrix}.$$

Функции u_i должны удовлетворять определенным граничным условим. Мы их не будем детализировать, они определяются характером зарепления балки. Будем их считать такими, чтобы они обеспечивали амосопряженность операторов L_{ii} и M_{ii} .

В этих обозначениях система (3) примет вид:

$$Lx'' + Mx = 0_{\bullet} \tag{5}$$

Оператор L— самосопряженный; в этом можно убедиться прямой прокеркой. Относительно оператора M мы предположим, что он положижельно-определенный. Задачу имеет смысл рассматривать только в этом лучае, так как предположение о положительной определенности физически означает, что внешние силы таковы, что они не приводят к потере стойчивости. Это предположение накладывает некоторые дополнительные ограничения на характер граничных условий.

Операторы L и M^{-1} не являются вполне непрерывными, тем не менее

праведлива следующая лемма:

 Π емма 1. Оператор $C = M^{-1/2}LM^{-1/2}$ вполне непрерывен.

4. Лемма 1 позволяет решить вопрос о существовании собственных олебаний и частот стандартным способом. Положим

$$x = qe^{i\omega t}. (6)$$

огда уравнение (5) примет вид:

$$(M - \omega L) q = 0. (7)$$

Существует ограниченный оператор M^{-1} , поэтому уравнение (7) можно сереписать в виде

$$Cp = \frac{1}{\omega^2} p,$$

де $p = M^{1/2} q$.

На основании леммы C — вполне непрерывный симметричный оператор. Этсюда следует существование главных колебаний и дискретность спетра. Полнота системы главных колебаний следует из того факта, что ункционал (Lx,x) является кинетической энергией системы и обращаетя в нуль лишь когда $x\equiv 0$. Таким образом, имеет силу следующий результат:

Теорема. Если потенциальная энергия U системы балка + жидкость—положительно-определенный функционал, то в E существует полная система собственных функций (6), причем $\omega_n \xrightarrow[n \to \infty]{} \infty$.

Эта теорема содержит в себе как частный случай аналог теоремы

Лагранжа о минимуме потенциальной энергии.

5. Доказанное утверждение позволяет использовать для вычисления собственных функций и частот метод Ритца. Делая в (1) замену (6): $Z = \cos \omega t u_1$, $\theta = \cos \omega t u_2$, $\zeta = \cos \omega t u_3$, мы придем к уравнению

$$\delta \frac{1}{2} \left\{ \omega^{2} \left(\int_{0}^{t} \left\{ A_{11} u_{1}^{2} + 2A_{12} u_{1} u_{2} + A_{22} u_{2}^{2} \right\} dy + \right. \\ \left. + \rho \int_{\tau} \left(\nabla H_{1} \gamma u_{1} + \nabla H_{1} \gamma^{*} u_{2} + \nabla H_{2} u_{3} \right)^{2} d\tau \right) - \\ \left. - \int_{0}^{t} \left[C_{1} \left(u_{1yy} \right)^{2} + C_{2} u_{2y}^{2} + B_{1} u_{1}^{2} + B_{2} u_{2}^{2} \right] dy + \rho g \int_{S} u_{3}^{2} ds \right\} = 0.$$
 (8)

Выбирая систему функций $\{x_n\}$, полную в E, и полагая $q=\Sigma\alpha_nx_n$, мы придем к системе алгебраических уравнений с симметричной матриней.

Вычислительный центр Академии наук СССР

Поступило 16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Е. Жуковский, Собр. соч., 2, М., 1949.

ГИДРОМЕХАНИКА

Г. Я. ГАЛИН

К ТЕОРИИ УДАРНЫХ ВОЛН

(Представлено академиком Л. И. Седовым 25 III 1959)

Если при теоретическом рассмотрении структуры и ширины ударного ронта учесть вязкость и теплопроводность, то соответствующие уравнечия движения после однократной интеграции можно представить в виде тример, (1))

$$\frac{v}{V} = j = \text{const}, \quad \mu j \frac{dV}{dx} = p + V j^2 - a, \quad \lambda \frac{dT}{dx} = jF, \quad (1)$$

це $F=E-V^2j^2/2+aV-b$; v—скорость частиц в системе координат, которой сама ударная волна покоится, ось x этой системы направлена о потоку; $\mu={}^4/_3\eta+\zeta>0$; $\eta,\,\zeta$ — первый и второй коэффициенты вязости; λ — коэффициент теплопроводности $(\lambda>0)$; j—плотность потока аза (жидкости); E—внутренняя энергия. Постоянные $a=p_0+j^2V_0=p_1+j^2V_1$, $b=E_0+p_0V_0+j^2V_0^2/2=E_1+p_1V_1+j^2V_1/2$ определены из словия, что на границах течения градиенты давления p, удельного бъема V, абсолютной температуры T, скорости v исчезают, а значения амих характеристик движения совпадают с их значениями соответственно еред ударной волной и за ней (величины, относящиеся к этим состоячим, отмечены индексами v0 и v1). Ударные волны рассматриваются как редел таких непрерывных течений.

Ранее были построены и изучены решения системы (1) в некоторых астных случаях (соответствующие ссылки см. в (2,3)). В настоящей аботе исследуется вопрос о существовании непрерывного решения ситемы (1) для сред с произвольным уравнением состояния и следствия, ытекающие из рассмотрения ударных переходов как предела этих непре-

ывных решений.

Исключая в (1) из второго и третьего уравнений x и считая $E,\ T,\ S$ звестными функциями V и $p,\$ получим:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{\kappa j^2 F(V, p) + T S_V (a - j^2 V - p)}{\gamma T S_p (a - j^2 V - p)},$$
(2)

де $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей; $\varkappa = \mu c_p/\lambda$ — число Ірандтля. Относительно частных производных от энтропии $(\partial S/\partial V)_p = S_V$, $\partial S/\partial p) = S_p$ предположим, что они в исследуемой области сохраняют нак.

Особыми точками уравнений (2) на p-V-диаграмме являются точки пересечения ударной адиабаты с центром (V_0, p_0) и луча α , проходящего перез точки (V_0, p_0) , (V_1, p_1) . Характер особой точки зависит от знака уммы $\Delta = j^2 + (\partial p/\partial V)_S$ в особой точке. В особых точках имеется два исключительных направления: k_1 , k_2 .

Когда $(\partial^2 p/\partial V^2)_S>0$ (при этом всегда $\Delta\neq 0$), то, как показал Вейль существуют только две особые точки: $(V_0,\ p_0),\ (V_1,\ p_1);$ при $\Delta>0$

особая точка — узел, при $\Delta < 0$ — седло (рис. 1). Если производная $(\partial^2 p/\partial V^2)_S$ меняет знак, то число особых точек может быть больше двух и, кроме указанных выше, имеют место случаи, когда в особой точке $\Delta=0$. Качественная картина поля интегральных кривых в окрестности такой особой точки зависит от порядка и знака первой отличной от нуля производной $(\partial^n p/\partial V^n)_S$ (n>1). Когда n нечетно и $(\partial^n p/\partial V^n)_S>0$ $((\partial^n p/\partial V^n)_S<0)$, особая точка — узел (седло). В отличие от случаев, когда $\Delta\neq0$, здесь $k_1=-j^2=(\partial p/\partial V)_S$ $k_2=j^2(\varkappa-1)/\gamma$. Случаи, отвечающие четному n, изображены на рис. 1 III. Направление, в котором координата x возрастает вдоль интегральных кривых, на рисунках указано стрелками.

Вдоль кривой F(V,p)=0 направление интегральных кривых совпадает с направлением изотерм. Эта кривая проходит через особые точки,

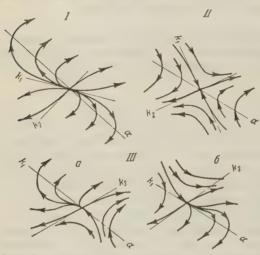


Рис. 1. I — при $\Delta > 0$, — $j^2 < k_1 < (\partial p/\partial V)_S$, $(\partial p/\partial V)_T < k_2 \le |M| < \infty; II$ — при $\Delta < 0$, $(\partial p/\partial V)_S < < k_1 < -j^2$, — $j^2 < k_2 \le |M| < \infty; III$ — при $\Delta = 0$, n четном: a — при $(\partial^n p/\partial V)^n)_S > 0$, 6 — при $(\partial^n p/\partial V)^n)_S < 0$

где совпадает по направлению с обратимой адиабатой, и относительно луча α расположена с той же стороны, что и ударные адиабаты с центром в особых точках. В области G, которая заключена между лучом α и кривой F(V, p) = 0, разность $(dp/dV)_F - (\partial p/\partial V)_T$ отрицательна, вне ее — положительна. Индексом I будем отмечать производные, взятые вдоль интегральных кривых, а индексом F — вдоль кривой F(V, p) = 0.

 $(dp/dV)_I - (dp/dV)_F =$ $= (c_v/TS_p) (dT/dV)_F$ положительна на участках кривой F(V, p) = 0, при $S_p > 0$, расположенных нижелуча α , а при $S_p < 0$ выше этого луча. При $S_p > 0$ на участках кривой F(V, p) = 0, расположенных вышелуча α , а

при $S_p < 0$ ниже луча α , эта разность может быть положительной и может менять знак. В последнем случае на кривой F(V,p)=0 между особыми точками, ограничивающими рассматриваемый отрезок кривой, имеется абсолютный максимум температуры T^* и абсолютный минимум T^{**} . Заметим что всегда существует некоторая окрестность особой точки, где эта разность положительна.

Производная $(dV/dp)_I$ обращается в нуль только на луче α вне особых точек; производная $(d^2V/dp^2)_I$ положительна на участках луча α , где кривая F(V,p)=0 расположена ниже луча α , и отрицательна, где кри-

вая расположена выше луча а.

Очевидно, что когда точка $(V_1,\ p_1)$ узловая или типа a и $V_0 < V_1$, или типа b (см. рис. 1 III) и $V_0 > V_1$, то уравнение (2) заведомо не имеет решения, соответствующего ударному переходу $(V_0, p_0) \to (V_1, p_1)$. Отметим, что в этих случаях либо $S_0 > S_1$, либо $S_0 \ll S_1$, и ударная адиабата с центром $(V_0,\ p_0)$ между точками $(V_0,\ p_0)$, $(V_1,\ p_1)$ перегибается около луча a.

Покажем, что всегда справедливо следующее предложение:

Tеорема 1. Если $S_0 > S_1$, то система (1) не имеет непрерывного

решения, отвечающего ударному переходу $(V_0, p_0) \rightarrow (V_1, p_1)$.

В силу сказанного выше остается провести доказательство для случаев, когда точка (V_1, p_1) седловая или типа a и $V_0 > V_1$, или типа b и $V_0 < V_1$. Так как $T(dS/dV)_F = p + j^2V - a$ и, по предположению, $V_0 = V_1$ до $V_0 = V_1$ д

 $0>S_1$, то на луче α между точками $(V_0,p_0),\ (V_1,p_1)$ должна быть по райней мере еще одна особая точка, причем хотя бы одна из них узлоня. Замечая, что вне области G разность $(dp/dV)_I - (\partial p/\partial V)_S$ положивльна, легко усмотреть, что «истоком» интегральной кривой, по которой и только и можем войти в точку (V_1,p_1) , исходя из точки (V_0,p_0) , при $p>0,\ V_0>V_1$ и при $S_p<0,\ V_0< V_1$ будет ближайшая к (V_1,p_1) со тороны (V_0,p_0) узловая точка, а при $S_p>0,\ V_0< V_1$ и при $S_p<0,\ V_0>V_1$, во всяком случае, одна из промежуточных между $(V_0,p_0),\ V_1,\ p_1)$ узловых точек, что и доказывает теорему 1.

Предположим, что, когда $S_1 > S_0$ и производная $(dT/dV)_F$ между точами (V_0, p_0) , (V_1, p_1) меняет знак, наибольшее из T^* не превосходит $T_{\alpha_{\max}}$ это ограничение в некоторых случаях можно ослабить или вообще снять, а чем мы здесь останавливаться не будем). Тогда приведенных выше ведений о поле интегральных кривых достаточно, чтобы доказать следуведений о

ощие утверждения:

Теорема 2. Если ударная адиабата с центром (V_0, p_0) между почками $(V_0, p_0), (V_1, p_1)$: 1) лежит слева от луча α при движении от V_0, p_0 к (V_1, p_1) или 2) совпадает с лучом α , то существует единтвенное непрерывное решение системы (1), отвечающее ударному переходу $V_0, p_0 \rightarrow (V_1, p_1),$ при этом в первом случае всегда $S_1 > S_0$, во втором $S_1 = S_0$.

Случай, когда существует решение и ударная адиабата между точками $V_0,\ p_0),\ (V_1,\ p_1)$ касается луча $\alpha,$ можно трактовать как предельный,

согда две ударные волны сливаются.

Теорема 3. Если между точками $(V_0,\ p_0),\ (V_1,\ p_1)$ ударная адиа-Бата с центром $(V_0,\ p_0)$ перегибается около луча α , то система (1) не имеет непрерывного решения, проходящего через точки $(V_0,\ p_0),\ (V_1,\ p_1).$

Таким образом, с точки зрения механизма внутреннего процесса ударные переходы, при которых условие неубывания энтропии не нарушается, но ударная адиабата между точками $(V_0,\ p_0)$ $(V_1,\ p_1)$ перегибается околотуча α , невозможны в такой же мере, как и ударные переходы, при

которых энтропия убывает.

Когда решение существует, можно установить качественную картину изменения характеристик движения в области, занятой течением. Отметим, нто при $S_p > 0$, $V_0 > V_1$ и при $S_p < 0$, $V_0 < V_1$ внутри области, занятой гечением, энтропия достигает абсолютного максимума $S_{\max} > S_1$, а температура монотонно растет. При $S_p > 0$, $V_0 < V_1$ и при $S_p < 0$, $V_0 > V_1$ энторопия имеет абсолютный минимум $S_{\min} < S_0$; температура монотонно убывает, если рассматриваемая интегральная кривая лежит в области G, и обязательно имеет внутри области, занятой течением, максимум и минимум, если часть интегральной кривой лежит вне области G, как это, например, имеет место, когда между точками (V_0, p_0) , (V_1, p_1) производная $(dT/dV)_F$ меняет знак и $T^{**} \leqslant T_1$.

Предложения 1—3 можно резюмировать в следующей теореме, которой

мы также дадим геометрическую трактовку:

Teopema 4. Возможны только те ударные переходы, при которых ударная адиабата с центром (V_0, p_0) между точками (V_0, p_0) , (V_1, p_1) совпадает с лучом α или лежит слева от него при движении от точки

 (V_0, p_0) κ mouke (V_1, p_1) .

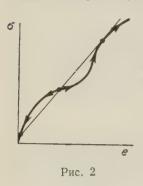
Из полученных результатов вытекает, в частности, что при ударных переходах между скоростью звука c и скоростью частиц перед и за ударной волной должно выполняться соотношение $v_0 \geqslant c_0, \ v_1 \leqslant c_1, \$ а также известный ранее из исследований устойчивости ударных волн результат, что ударные переходы, при которых имеет место хотя бы одно из неравенств $v_0 < c_0, \ v_1 > c_1, \$ не реализуются (4). Последнее обстоятельство гесно связано с вопросом об установлении единственности решения различных задач (5). Подчеркнем, что в этом смысле полученные выше результаты дают больше, чем исследование устойчивости ударных волн,

поскольку последнее не исключает те случаи, когда при $v_0 \geqslant c_0, \ v_1 \leqslant c_1$

ударная адиабата перегибается около луча а.

Можно еще поставить вопрос об устойчивости рассмотренных выше течений, т. е. вопрос о «внутренней» устойчивости ударных волн, что, возможно, дало бы дополнительные сведения об их свойствах.

В твердых телах природа диссипативных сил сложнее, чем в жидкостях и газах. Потери могут быть вызваны несколькими различными механизмами,



которые включают два рода диссипативных процессов, являющихся аналогами вязких потерь и потерь, связанных с теплопроводностью в жидкостях и газах.

Если учесть в уравнениях дополнительные потоки импульса и энергии, обусловленные эффектами вязкости, с помощью «диссипативного» тензора, как это предложено Л. Д. Ландау (4), и дополнительный поток энергии, обусловленный теплопроводностью, обычным образом, то полученные выше результаты можно распространить и на ударные волны в твердых телах, когда условия на ударной волне по своей структуре подобны соответствующим условиям для газа, как это, например,

имеет место при движениях с плоскими волнами.

В частности, для сред, у которых напряжение σ есть функция только деформации e, поле интегральных кривых на диаграмме $\sigma - e$ вырождается в кривую $\sigma = \sigma$ (e); поэтому справедливость аналогичных теорем для таких сред очевидна непосредственно (рис. 2).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Weyl, Comm. on Pure and Appl. Math., **2**, № 2—3 (1949). ² Я. Б. Зельдович, Теория ударных волн и введение в газодинамику, 1946. ³ Современное состояние аэродинамики больших скоростей, **1**, под общ. ред. Л. Хоуарта, ИЛ, 1955. ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1953. ⁵ Г. Я. Галин, ДАН, **120**, № 4 (1958).

ГИДРОМЕХАНИКА

Я. М. КОТЛЯР

Б ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ В ЗАМКНУТОЙ ФОРМЕ ТОЧНЫХ ИНТЕГРАЛОВ УРАВНЕНИЯ РЕЙНОЛЬДСА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 25 III 1959)

Из гидродинамической теории смазки известно $(^1,^2)$, что при медленных установившихся баротропных движениях вязкого газа в узком зазоремежду плоскостью Oxy и цилиндрической поверхностью h=h(x) давнением Рейнольдса

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(h^3 \frac{\partial P}{\partial y} \right) = 0, \tag{1}$$

де функция P(x,y) связана с давлением p через удельный вес γ соотмошением $P = \int \gamma(p) \, dp$. При этом предполагается, что в процессе движения динамическая вязкость изменяется мало ($\mu \approx \text{const}$), что строго высолняется при изотермическом процессе движения, когда температура $T = T_0 = \text{const}$ и, следовательно, $P = p^2/2RT_0$. В случае же, когда жазкой является вязкая несжимаемая жидкость, P = p.

Уравнение (1) формально совпадает с уравнением для функции тока поского безвихревого потока идеального газа, движущегося с дозвуко-

ыми скоростями (3)

$$\frac{\partial}{\partial s} \left(V \overline{K} \frac{\partial \psi}{\partial s} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(V \overline{K} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) = 0$$
 (2)

где K = K(s) — функция Чаплыгина; s — некоторая функция модуля корости; θ — угол, характеризующий направление вектора скорости), юэтому для его интегрирования можно воспользоваться некоторыми при-

мами, развитыми в теории плоских движений идеального газа.

Как указал Л. И. Седов (3), один из возможных методов решения краевых задач для уравнения (2) состоит в установлении связи между этим гравнением и уравнением более простым (например, уравнением Лапласа), для которого поставленная краевая задача решается в эффективной, в частюсти в замкнутой, форме. Установление подобной связи возможно лишь при некоторых коэффициентах K(s) уравнения (2), но поскольку выражения для таких коэффициентов содержат произвольные постоянные, в ряде случаев можно добиться известной близости между этими коэффициентами и задаными. В результате точное решение уравнения (2) с аппроксимирующим георетическим) коэффициентом $K_{\tau}(s)$ можно рассматривать как приближенное решение этого уравнения с заданным коэффициентом K(s).

 Γ . А. Домбровский (4), использовав тот факт, что общее решение уравения (2) при $K=\alpha \operatorname{th}^4 \beta (s-s_0)$, где α , β , s_0 — произвольные постоянные, ыражается через произвольную гармоническую функцию, решил в замкнуой форме ряд задач теории плоских движений газа. При этом постоянные, β , s_0 можно выбирать, например, так, чтобы соответствующая принятой ункции Чаплыгина связь межу давлением и плотностью была в некотором

иапазоне близка к адиабатической.

Ю. В. Руднев (5) указал способ построения бесконечной последовательности уравнений типа (5), решения которых выражаются через решение исходного уравнения Лапласа. Однако получающиеся этим способом коэффициенты K(s) имеют вид рациональных дробей, что ограничивает возможности применения этого способа, в частности, в гидродинамической теории смазки.

Для гидродинамической теории смазки особенно интересен случай, когда

уравнение Рейнольдса (1) имеет периодический коэффициент (1)

$$h = \delta (1 - \varepsilon \cos x), \tag{3}$$

где δ, г — постоянные, причем 0 ≪ г ≤ 1, так как этот случай соответствует наиболее распространенному типу подшипников — цилиндрическому. Отсюда естественно возникает задача отыскания такого близкого (хотя бы при некотором значении г) к (3) коэффициента уравнения (1), при котором решение этого уравнения свелось бы к решению уравнения Лапласа. Рамки настоящего сообщения не позволяют достаточно полно изложить ход решения этой задачи. Поэтому мы ограничимся приведением лишь окончательного результата, справедливость которого легко проверить непосредственной подстановкой в уравение (1).

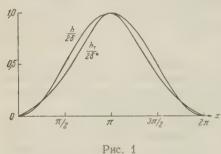
При периодическом коэффициенте уравнения (1)

$$h_{\rm r} = 2\delta^* \left(1 + 3\operatorname{ctg}^2 \frac{x}{2}\right)^{-2/s},$$
 (4)

где δ^* — произвольная постоянная, общее решение уравнения (1) выражается через произвольную гармоническую функцию Φ следующим образом

$$P = \Phi - \frac{3\cos\frac{x}{2}\cos x}{2\sin^3\frac{x}{2}} \frac{\partial\Phi}{\partial x} + \frac{2+\cos x}{\sin^2\frac{x}{2}} \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2}.$$
 (5)

На рис. 1 приведен график коэффициента (3) при $\epsilon=1$, что соответствует максимальному смещению вала подшипника, и там же приведен график



теоретического коэффициента $h_{\rm T}$, вычисленного по формуле (4). Сравнение нанесенных кривых и простые физические соображения позволяют предположить, что по поддержанию теоретический подшипник с зазором $h_{\rm T}$ будет практически мало отличаться от реального с зазором (3) (имеются в виду подшипники с принудительной подачей смазки), и в этом смысле следует признать «близость» коэффициентов h и $h_{\rm T}$ удовлетворительной.

Полученный теоретический подшипник обладает рядом достоинств, связанных с тем, что для него можно получить в замкнутой форме точные решения краевых задач, которые обычно ставят для уравнения Рейнольдса. Во-первых, наличие точного решения облегчает теоретическое исследование и расчет подшипников; во-вторых, теоретический подшипник (4) может служить эталоном, по которому можно оценивать степень точности различных приближенных решений уравнения Рейнольдса, и, в-третьих, точное решение, полученное для теоретического подшипника, может служить в случае надобности исходным приближением при расчете реального подшипника, например методом малого параметра или каким-либо подходящим методом последовательных приближений.

Приступим к решению основной краевой задачи для теоретического подшипника (4) с принудительной подачей смазки. Задача эта состоит $\binom{2,6}{9}$ в отыскании решения уравнения (1), регулярного в прямоугольнике

 $< x < 2\pi$, -a < y < a (рис. 2), за исключением точки $\zeta_j = x_j + iy_j$, и ринимающего на сторонах $y = \pm a$ заданное значение P = 0. При этом ребование непрерывности решения на двух других сторонах прямоугольнка x = 0 и $x = 2\pi$ является, как это видно из (5), естественным гранчным условием для этих границ.

Условие непрерывности искомого решения на линиях x=0 и $x=2\pi$, ак это следует из (5), будет соблюдено, если подчинить гармоническую

ункцию Ф условиям

$$\frac{\partial \Phi(0, y)}{\partial x} = \frac{\partial \Phi(2\pi, y)}{\partial x} = 0.$$
 (6)

Остается найти гармоническую функцию Ф, регулярную в рассматринемом прямоугольнике за исключением точки ζ_i , где она должна облать логарифмической особенностью, обращающуюся в нуль на границах

 $=\pm a$ и удовлетворяющую услоиям (6) на двух других границах =0 и $x=2\pi$. Если рассматривать эрмоническую функцию Ф как ействительную часть некоторой налитической функции комплексрго переменного $\zeta = x + iy$, то остроение Ф эквивалентно пострению комплексного потенциала $=\Phi+i\Psi$ такого фиктивного ечения идеальной несжимаемой [идкости, которое обладало бы в очке ζ_j нужной особенностью тиа источник и для которого линии =0 и $x=2\pi$ являлись бы линияи тока, а $y = \underline{+}a$ — эквипотениальными линиями. Подобный рмплексный потенциал нетрудо построить, используя принцип имметрии, что, очевидно, приво-

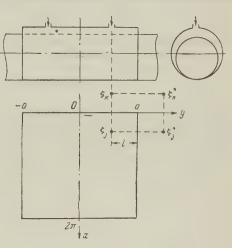


Рис. 2

ит к двоякопериодической функции (рис. 2), которую целесообразно ыразить через θ-функции (⁷), представимые в виде быстро сходящихся ядов

$$w = \Phi + i\Psi + \alpha \ln \left[\frac{\theta_1 \left(\zeta - \zeta_j / 4\pi \right) \theta_1 \left(\zeta - \zeta_k / 4\pi \right)}{\theta_1 \left(\zeta - \zeta_j^* / 4\pi \right) \theta_1 \left(\zeta - \zeta_k^* / 4\pi \right)} e^{l(a + i\zeta) / 2a} \right]. \tag{7}$$

Вещественную постоянную α можно выразить через весовой расход аза G от источника в точке ζ_i . Как известно (6), расход G выражается ерез функцию давления P следующим образом:

$$G = -\frac{r}{42\mu} \int_{0}^{2\pi} h^3 \frac{\partial P}{\partial r} d\theta, \tag{8}$$

де интеграл берется по достаточно малой окружности радиуса r с центом в источнике. Поскольку уравнение (1) эквивалентно системе уравений

$$h^3 \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad h^3 \frac{\partial P}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

оказывающей, что интеграл (8) не зависит от радиуса *г* окружности нтегрирования (факт физически очевидный), то, вычисляя его вдоль окружности бесконечно малого радиуса, после простых выкладок получаем

$$\alpha = -\frac{6\mu G}{\pi h^3(x_i)}. \tag{9}$$

В заключение заметим, что если рассматриваемая краевая задача ставится не для прямоугольной области, а для полосы со сторонами x=0 и $x=2\pi$ (случай подшипника бесконечной длины), то выражение (7) упрощается и принимает вид

$$w = \Phi + i\Psi = \alpha \ln \sin \frac{\zeta - \zeta_j}{4} \sin \frac{\zeta - \zeta_k}{4}. \tag{7'}$$

Отметим также, что при наличии у искомого решения нескольких особенностей типа источник комплексный потенциал строится в виде суммы выражений вида (7) или (7') с коэффициентами (9).

Московский авиационный институт им. Серго Орджоникидзе

Поступило 5 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Слезкин, Динамика вязкой несжимаемой жидкости, 1955. ² Я. М. Котляр, Изв. АН СССР, ОТН, № 10 (1957). ³ Л. И. Седов, Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики, 1950. ⁴ Г. А. Домбровский, ДАН, 103, № 1 (1955). ⁵ Ю. В. Рулнев, Теоретическая гидромеханика, Сборн. под ред. Л. И. Седова, № 16, в. 6, 1955. ⁶ Я. М. Котляр, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1958). ⁹ Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, 1949.

 Φ ИЗИKA

А. А. ЗАЙЦЕВ и М. Я. ВАСИЛЬЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОДВИЖНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ ВОЗМУЩЕНИЙ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 12 III 1959)

Экспериментальному исследованию слоистого положительного столба освящены работы многих авторов, однако явления, связанные с установлением слоистого состояния, систематически не изучались.

В данной работе поставлена задача исследовать характер протекания процесса формирования подвижных слоев. Для этого положительный столб ледует рассматривать в переходном состоянии от однородной формы к слоитой. В (¹) показано, что путем наложения колебаний извне на стационарый разряд, характеризующийся в отсутствие постороннего вмешательства днородным положительным столбом, удается искусственно вызывать и подсерживать подвижные слои. Это возможно только когда положительный толб, вследствие ссобенностей происходящих в нем процессов, обнаруживает тенденцию к расслоению. Подвижные слои могут зарождаться также результате однократного возмущения состояния разряда, однако в этом лучае возникающие слои постепенно расплываются и исчезают, так что течением времени положительный столб снова возвращается к первонатальной (т. е. однородной) форме. Это явление лежит в основе методики, использованной в настоящей работе.

Применялся метод импульсных возмущений. Импульсы напряжения пряиоугольной формы шириной 1 µсек. при частоте 50 сек-1 подаются либо на цилиндрический зонд, ориентированный перпендикулярно к оси разряда, либо на охватывающее трубку металлическое кольцо при различных положечиях кольца относительно катода. Изучение переходных процессов в положительном столбе велось при помощи фотоэлектронного умножителя и кагодного осциллографа со ждущей разверткой. Схема развертки запуска-

пась от импульсного устройства.

Основной трудностью при подготовке экспериментов был выбор условий в разряде, при которых положительный столб в основном состоянии имеет однородную форму, а действие внешней силы вызывает его расслоение. При этом для использования выбранной методики существенно, чтобы время восстановления однородного состояния столба было меньше продолжительности интервала между импульсами. Оказалось удобным пользоваться селием и смесями инертных газов с парами ртути, в которых требуемые условия осуществляются в достаточных пределах изменения силы тока и давления. Чтобы предотвратить возможность возникновения собственных колебаний анодного падения напряжения, которые служат помехой проводившимся наблюдениям, анод изготовлялся в виде полого конуса вращения. Катод представлял собой спираль, покрытую оксидным слоем.

В гелии при давлениях меньших 1 мм рт. ст. в области малых токов положительный столб имеет однородную форму. Так, в трубке диаметром 2,4 см при давлении 0,8 мм с увеличением силы тока подвижные слои возникают вблизи тока 110 ма. Ниже этого критического тока вследствие импульсного возмущения положительный столб обнаруживает колебания яркости све-

чения с убывающей амплитудой. На рис. 1a и 1b видны огибающие колебаний для токов 10b и 9b ма при одинаковом масштабе времени (импульсы подаются на зонд, расположенный в катодной области на расстоянии 0.3 см от катода). Степень затухания колебаний зависит от силы тока. Чем больше величина тока отличается от критической, тем сильнее затухание. Ниже приведены числовые данные для длительности времени $\tau_{\text{зат}}$, в течение которого колебания практически полностью затухают.

$$\begin{matrix} \text{*, Ma} \\ \tau_{\text{3at}}, & \text{cek.} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 50 \\ 7 \cdot 10^{-4} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 60 \\ 1,1 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 70 \\ 4 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 2,5 \cdot 10^{-3} \\ 5 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 94 \\ 5,6 \cdot 10^{-3} \end{matrix} \quad \begin{matrix} 106 \\ 8 \cdot 10^{-2} \end{matrix}$$

При силе тока выше 106 ма за время между последовательными импульсами амплитуда колебаний уже не уменьшается до нуля. В состоянии, близком к порогу спонтанного возникновения подвижных слоев, колеба-

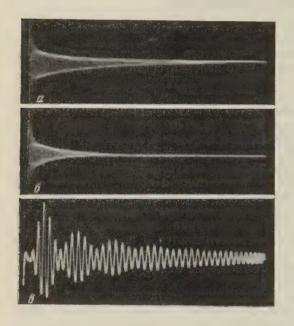


Рис. 1

ния затухают очень медленно, так что при этом условии для исчезновения колебаний требуются секунды.

На рис. 1в представлена осциллограмма того же процесса, что на рис. 1а при большей скорости записи. По смещению картины на экране осциллографа при перемещении фотоэлектронного умножителя вдоль трубки можно установить, что колебания связаны с подвижными слоями, движущимися от анода к катоду. В любом данном положении умножитель регистрирует изменение яркости свечения во времени, давая частоту слоев. Как видно из рисунка, в некотором интервале времеколебания оказываются модулированными по амплитуде (яркость слоев периодически изменяется), причем

глубина модуляции резко убывает с течением времени. Соответствующие группы модулированных колебаний наблюдаются в сторону анода от головы положительного столба в более поздние моменты времени. Это обстоятельство дает указание на связь между отдельными слоями; оно может быть истолковано таким образом, что изменение яркости одного слоя вызывает изменение яркости соседнего слоя, примыкающего к нему с анодной стороны, действуя с запаздыванием.

С движением слоев непосредственно связано колебание анодного падения напряжения с частотой подвижных слоев. Поэтому при наличии в положительном столбе подвижных слоев всегда происходит колебание тока в цепи разряда. Очевидно, что когда изменение состояния плазмы, сопровождаемое изменением свечения газа, имевшее место в какой-либо момент времени в области головы положительного столба, пересечет разрядный промежуток, передаваясь от слоя к слою, произойдет изменение среднего значения напряжения на электродах трубки. Это изменение напряжения может послужить толчком, дающим начало повторному процессу пространственно-временной модуляции яркости слоев, и т. д. Согласно приведенному рассуждению, период модуляции τ равен времени, необходимому для продвижения групп колебаний, подобных изображенным на рис. 1s, от катода к аноду. Действительно, наблюдения показывают, что $\tau = l/v$, где l — длина положительного столба, v — скорость распространения изменения яркости слоев.

Воздействие на катодную область не является основным условием, обходимым, для искусственного возбуждения слоистого состояния. Опы-

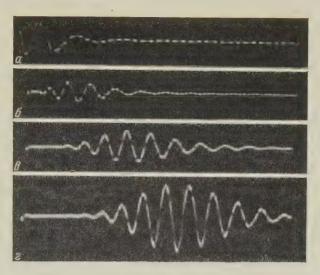


Рис. 2. Осциллограммы переходного процесса при различных расстояниях d умножителя от источника возмущения. Время возрастает слева направо. Длительность метки времени 10^{-4} сек. a-d=3 см, b-9,8 см, b-19,2 см, b-28 см

ы показывают, что слои возникают при наложении импульсов на зонд, тстоящий на достаточно большое расстояние от катода. Это происходит сегда так, что слоистая форма столба образуется с запаздыванием в сто-

ону анода (2). На рис. 2 показаны сциллограммы, полученные на разных естах вдоль трубки по анодную стоюну от области возмущения. Условия тедующие: разряд при токе 220 ма роисходит в трубке диаметром 2,3 см, эдержащей аргон при давлении 1 мм и ары ртути около 7 µ рт. ст.; импульы подаются на зонд, отстоящий на 0 см от головы положительного стола. Осциллограммы указывают, что озмущение, имевшее место в нулевой омент времени, порождает то, что ожно назвать волной расслоения поожительного столба, бегущей в наравлении от источника возмущения аноду. Из времени, протекшего ежду импульсом и появлением коебаний, по осциллограммам измеяется время продвижения фронта олны расслоения от источника до очки, где эта волна наблюдается, следовательно, может быть вычисена скорость распространения волы. Найденная скорость волны гличается от скорости перемещения

Таблица 1

i, ma	v ₁ , m/cek	υ ₂ , м/сек	υ ₃ , м/сек	
He, $p = 0.9$ мм, d трубки 2.4 см				
60 70 80 90 100	$ \begin{array}{c} 26 \cdot 10^{2} \\ 26 \cdot 10^{2} \\ 25 \cdot 10^{2} \\ 24 \cdot 10^{2} \\ 27 \cdot 10^{2} \end{array} $	$ \begin{array}{c} 12,6 \cdot 10^{2} \\ 13 \cdot 10^{2} \\ 13 \cdot 10^{2} \\ 13 \cdot 10^{2} \\ 13 \cdot 10^{2} \end{array} $	$\begin{array}{c} 7, 3 \cdot 10^{2} \\ 7, 4 \cdot 10^{2} \\ 7, 4 \cdot 10^{2} \\ 7, 4 \cdot 10^{2} \\ 7, 5 \cdot 10^{2} \end{array}$	
${ m Ar} + { m Hg}, \; p_{{ m Ar}} = 4 \; { m MM}, \; d \; { m трубки} \; 2,2 \; { m cm}$				
90 100 120 140 160 180	68 68 68 68 67	42 41 43 42 41 43	39 38 37 37 38 37	
${ m Ne + Hg},\; p_{{ m Ne}} = 4$ мм, d трубки 2,2 см				
14 25 40 60 80 100	111 109 109 112 112 109	74 76 85 97 —	55 65 81 95 —	

аксимальной амплитуды группы колебаний. Скорость волны расслоения оставляет (в данном случае) около $180 \, \mathrm{m/cek}$, а максимальная амплитуда руппы колебаний продвигается с меньшей скоростью (\sim 80 м/сек).

В табл. 1 приведены результаты измерений скорости волны расслоения v_1 , скорости продвижения максимальной амплитуды группы колебаний v_2 и скорости движения слоев v_3 при других условиях. Данные, по которым определялись скорости v_1 и v_2 , были получены из осциллограмм, аналогичных приведенным на рис. 2.

Во всех случаях скорость волны расслоения оказалась выше скорости движения слоев. Опыты не обнаружили изменения v_1 в зависимости от силы тока. Скорость волны расслоения зависит от сорта газа. Она уменьшается

в последовательности: He, Ne + Hg, Ar + Hg.

В разряде в гелии скорость волны расслоения измерялась в трубках разного диаметра. В соответствии с законами подобия скорость v_1 является функцией от произведения давления p на радиус трубки r. В исследованных пределах изменения pr от 0,4 до 1,5 зависимость v_1 от pr можно выразить эмпирической формулой

 $v_1 = \frac{C}{(pr)^n} ,$

где константа n=1,6. Если скорость выражена в см/сек, то константу C

надо положить равной 2,8 105.

Явление образования слоев обусловлено особенностями самой плазмы положительного столба. При этом существенное значение имеют род газа, давление и сила тока в разряде. Слои наблюдаются при диффузионном режиме давления. Процессы возникновения слоистой формы положительного столба протекают сходным образом как в случае подвижных, так и в случае неподвижных слоев (3). По своей природе подвижные слои отличаются от так называемых электростатических волн плазмы.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 11 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Зайцев, Вестн. МГУ, № 10, 41 (1951); ДАН, 79, 779 (1951); **84**, 41 (1952). ² Л. Пекарек, Вестн. МГУ, № 3, 73 (1954). ³ А. А. Зайцев, В. Е. Мицук, ДАН, 119, 469 (1958).

ФИЗИКА

Академик АН КазССР Ж. ТАКИБАЕВ

О РОЛИ АНТИНУКЛОНОВ И МЕЗОНОВ ВО ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Исследование углового распределения тонких следов в ливнях, зарегистпрованных в фотоэмульсиях, дает основание выдвинуть гипотезу о высой степени возбуждения сталкивающихся нуклонов, испускающих затем
мезоны каждый в отдельности. Такая гипотеза о существовании двух возжденных нуклонных центров испускания π -мезонов в ц-системе высказвалась рядом авторов (1). Однако дальнейшее экспериментальное исследоние показало, что коэффициент неупругости (доля энергии, передаваемой
нерированным частицам) в большинстве случаев порядка 0,15—0,20, что
согласуется с моделью двух нуклонных центров испускания мезонов,
ргласно которой этот коэффициент порядка

$$K \sim \frac{\gamma_c - \widetilde{\gamma}}{\gamma_c} \leqslant 1.$$

го обстоятельство заставило ряд авторов (2) видоизменить модель двух

побарных нуклонов.

Суть модернизации сводится к предположению об образовании после ударения двух мезонных облаков (fire boll) и двух нуклонов (возможность кой трактовки имелась уже в работе Такаги (¹)). Роль двух центров испусания выполняют в новой модели образованные мезонные облака. Поскольу теперь происходит распределение энергии между нуклоном и мезонным блаком, то легко удается подобрать нужный коэффициент неупругости.

Оказывается, новая модель также не объясняет ряда эксперименталь-

ых данных, полученных в нашей лаборатории.

Во-первых, в ряде случаев при приблизительно одинаковой энергии грвичных частиц и одинаковой множественности наблюдается как угловое «спределение («двугорбое»), объясняемое этой моделью, так и угловое рас»еделение («одногорбое»), которое не требует привлечения модели двух цент»в. Ситуация такова, что в одних и тех же условиях наблюдаемое распреление одних ливней объясняется, а других ливней не объясняется этой
рделью.

Во-вторых, согласно модели двух центров, в случае соударения π-мезона пнуклоном, вероятнее всего, образуется один испускающий центр, что протиречит экспериментальным наблюдениям — обнаружению в нашей лаботории «двугорбого» распределения в случае соударения π-мезона с нуклотом. Имеется еще ряд других соображений, говорящих не в пользу модели

ух центров.

В литературе не обсуждалась еще роль соударений антинуклонов мезонов, генерированных в первичном акте соударения, с другими клонами ядра, покажем, что такой учет может объяснить характер наблюемых угловых распределений в л-системе. Для примера проанализируем ловое распределение (рис. 1) тонких следов ливня $35+59\,\mathrm{p}$. Угловое распеделение $dN/d[\ln tg\,\theta]$ ливневых частиц характеризуется двумя максимуми и не объясняется периферическими соударениями, так как представется крайне маловероятным большое количество периферийных соударе-

ний налетающего нуклона с нуклонами ядра, оказавшимися в «трубке». Что же касается гидродинамической теории, то из нее не следует наличия

таких двух максимумов.

Предположим, что в результате соударения налетающего нуклона с одним из нуклонов (или с группой нуклонов, составляющих, возможно, единую сплошную среду) ядра-мишени генерируется около 30 заряженных частиц. Большинство их является π -мезонами. Среди генерированных частиц, одна-

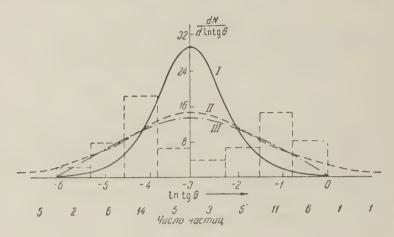


Рис. 1. Гистограмма углового распределения ливневых частиц звезды 20+15+59р в л-системе. I—кривая изотропного распределения в ц-системе; II и III— угловое распределение по Гейзенбергу и Ландау

ко, может быть некоторое количество странных частиц и антинуклонов. Генерированные в первом акте соударения частицы, оказавшись в узком конусе, двигаются почти в одном направлении и могут, в свою очередь, образовать в результате нескольких соударений также около 30 заряженных частиц. Тогда энергия налетающей частицы оценивается положением левого максимума углового распределения, изображенного на рис. 1. Это означает, что $(\ln \gamma_c)_1 = 4,2$, если предположить изотропное угловое распределение тенерированных частиц в ц-системе. Положение же второго (правого) максимума в среднем определяет значение энергии вторичных частиц, т. е. тех частиц, которые в результате соударения с нуклонами ядра мишени образуют 30 заряженных частиц. Если так, то $(\ln \gamma_c)_{11} = 1$. (Заметим, что в действительности, за счет рассеяния и расхождения пучка $(\ln \gamma_c) \gg 1$.) Тогда, обозначив f(x) = dN/d [$\ln t g \theta$], мы в случае изотропного углового распределения и степенного энергетического спектра генерированных частиц в соответствующих ц-системах можем написать:

$$f(x) = \frac{\frac{3}{2}e^{2(L_1+x)}}{[1+e^{2(L_1+x)}]^{5/2}} + \frac{\frac{3}{2}e^{2(L_2+x)}}{[1+e^{2(L_2+x)}]^{5/2}},$$

где параметры L_1 и L_2 принимаются соответственно равными 4,2 и 1 в случае звезды 35+59р. Соответствующее этому дифференциальному распределению интегральное распределение запишется так:

$$F(x) = 1 - \frac{1}{2[1 + e^{2(L_1 + x)}]^{3/2}} - \frac{1}{2[1 + e^{2(L_2 + x)}]^{3/2}}.$$

Удобно пользоваться другой функцией:

$$\mathscr{T}(x) = \ln\left[\frac{F(x)}{1 - F(x)}\right] =$$

$$= \ln\left[\frac{2\left[\left(1 + e^{2(L_1 + x)}\right)\left(1 + e^{2(L_2 + x)}\right)\right]^{8/2} - \left[1 + e^{2(L_1 + x)}\right]^{8/2} - \left[1 + e^{2(L_2 + x)}\right]^{8/2}}{\left[1 + e^{2(L_1 + x)}\right]^{8/2} + \left[1 + e^{2(L_2 + x)}\right]^{8/2}}\right].$$

На рис. 2 проводится сравнение этой кривой с распределением ливвых частиц звезды 35 + 59 р. Согласие вполне удовлетворительное. налогичное сравнение можно проводить для любой звезды.

Таким образом, картину генерации ливневых частиц мы представляем

иблизительно следующим образом:

1. В случае большой множественности угловое распределение частиц, нерированных при первом этапе соударения налетающей частицы с

кой-то частью ядра-мишени, ляется почти изотропным в

системе.

2. Угловое распределение »двержено большим флуктуаням (³). В связи с этим узость ого распределения при пер-»м соударении может объяснться как случайной флуктацией, так и большим знаением энергии налетающей астицы.

3. Наблюдаемое угловое испределение $\Delta N/\Delta x$ в л-ситеме может оказаться сооттствующим анизотропному испределению в ц-системе, то эта кажущаяся анизотроия является результатом наржения, грубо говоря, двух ипов соударений, в которых $(\gamma_c)_{11} > (\gamma_c)_{11}$.

4. В случае (γ_c)_I ≫ (γ_c)_{II} аблюдается «двугорбость» в ифференциальном угловом аспределении, что соответстует наличию плато в интегратиом распределении «Д(х) = 100 м распределении м распределе

ьном распределении $\mathscr{F}(x) = \ln \left[\frac{F(x)}{1 - F(x)} \right]$. Такое распре-

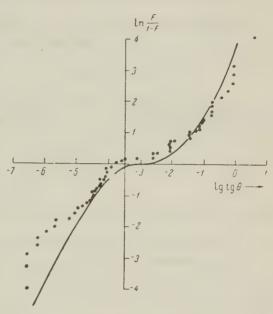


Рис. 2. Интегральное угловое распределение $\ln \left[\frac{F}{1-F} \right]$ в зависимости от $\ln \lg \theta$. Кривая F(x) вычислена в предположении наличия вторичных соударений, в которых за счет аннигиляции антинуклонов образуется много π -мезонов

еление мы связываем с наличием вторичных соударений. В случае, когда $(\gamma_c)_{II}$ ало, мы, по-видимому, имеем дело в основном с аннигиляцией антинуклонов, енерированных в первом этапе соударения. Это обстоятельство связано тем, что результат взаимодействия (с рождением π -мезонов) антинуклога от результата взаимодействия нуклона отличается повышенной мно-кественностью при относительно малой их энергии.

Анализ угловых распределений частиц всех ливней, в которых обнауживается «двугорбость», с такой единой точки зрения не противоречит кспериментальным данным, полученным как в нашей, так и в других

абораториях.

Институт ядерной физики Академии наук КазССР Поступило 27 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Л. Фейнберг, Д. С. Чернавский, ДАН, 81, № 5, 795 (1951); S. Такаді, rogr. Theor. Phys., 7, 123 (1952); W. L. Кгаизћааг, L. I. Магкз, Phys. Rev., 3, 326 (1958); Z. Коба, Progr. Theor. Phys., 17, 288 (1957). ² Р. Сіок, Т. Содћеп tal., Nuovo Cim., 8, 166 (1958); 10, 741 (1958); G. Соссопі, Phys. Rev., 111, № 6, 399 (1958); К. Nіи, Nuovo Cim., 10, 994 (1958). ³ Ж. С. Такибаев, ЖЭТФ, 35, 77 (1958).

В. А. БУРКОВ и М. Н. КОШЛЯКОВ

О ДИНАМИЧЕСКОМ БАЛАНСЕ В ПОЛЕ ГЛУБИННЫХ ТЕЧЕНИЙ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком В. В. Шу**ле**йкиным 14 III 1959)

Динамический баланс в поле интегрального ветрового течения в бароклинном океане описывается в стационарном случае уравнением полных потоков Штокмана — Мунка (1,2):

$$A_{l}\left(\frac{\partial^{4}\psi}{\partial x^{4}} + 2\frac{\partial^{4}\psi}{\partial x^{2}\partial y^{2}} + \frac{\partial^{4}\psi}{\partial y^{4}}\right) - \frac{df}{dy}\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\operatorname{rot}_{z}\overset{\rightarrow}{\tau}}{0} = 0. \tag{1}$$

Здесь ψ — функция полных потоков, причем $\frac{\partial \psi}{\partial x} = S_y = \int\limits_0^H v \, dz$, где S_y

и v — меридиональные составляющие полного потока и скорости, а

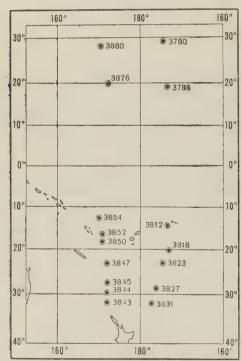


Рис. 1. Положение станций экспедиционного судна «Витязь» в ноябре 1957 г. — феврале 1958 г.

H — глубина океана; f — параметр Кориолиса; т — тангенциальное напряжение ветра на поверхности океана; A_l — коэффициент горизонтального турбулентного обмена; р -- средняя плотность океанической воды. Уравнение записано для северного полушария. Однако решение уравнения (1), помимо известных математических стей, усложняется еще тем, что величина коэффициента A_l остается в настоящее время неопределенной. Некоторые исследователи считают, тем не менее, что в открытых частях океана первый член уравнения (1), отражающий роль горизонтального турбулентного трения, пренебрежимо мал по сравнению с двумя остальными (3,4). Отсюда вытекает широко распространенное выражение баланса в поле глубинных течений

$$\frac{1}{\overline{p}} \operatorname{rot}_{z} \overrightarrow{\tau} = \frac{df}{dy} \int_{0}^{H_{1}} v \, dz. \tag{2}$$

Смысл этого выражения заключается в том, что в квазистационарной

океанической циркуляции в открытых частях Мирового океана дивергенция чисто дрейфового течения уравновешивается дивергенцией обратного знака градиентного течения за счет эффекта планетарной завихренности. Полагая

адиентное течение геострофическим, получим окончательно

$$\operatorname{rot}_{z} \overrightarrow{\tau} = \pm \frac{\operatorname{gctg} \varphi}{R} \int_{0}^{H} \left(\frac{\partial}{\partial x} \int_{D}^{z} \rho \, dz \right) dz. \tag{3}$$

цесь g — ускорение силы тяжести; φ — географическая широта; R — ратус Земли; ρ — переменная плотность океанической воды; D — глубина сутствия геострофического течения. Знак минус в выражении (3) относится южному полушарию.

Существенное упрощение уравнения (1), связанное с пренебрежением рвым членом по сравнению с двумя остальными, позволяет сравнительно эгко решать некоторые задачи динамики бароклинного океана. Стоммел,

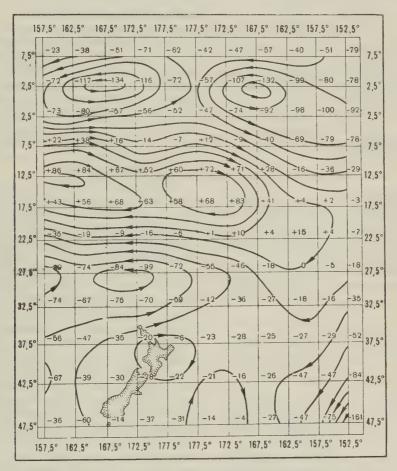


Рис. 2. Пример гарты средней многолетней завихренности тангенциального напряжения ветра. Лето южного полушария. Цифры обозначают величины — ${\rm rot}_z \widetilde{\tau} \cdot 10^8$ дин/см³

например, используя выражение (3), определил положение нулевого горизонта (глубины D) в Саргассовом море. Мунк и Керриер на основе уравнения (2) сделали попытку рассчитать величины полных потоков в северной половине Тихого океана (3).

Однако, несмотря на широкое использование условия (2), весьма желательно проверить справедливость его эмпирическим путем. Авторы настоящей статьи делают попытку такой проверки для центральной части Тихого

океана.

Дивергенция поли, полока чисто дрейф, те- чисто дрейф, те-		10,30 15,00 15,00 15,00 15,00 10,30
Дивергенция потока гео- голроф, течения div S·10° при оп- тимальн, положе- тимальн, положе-		2, 2, 1, 1, 67 2, 2, 0, 2, 29 2, 29 0, 80 0, 49
Полн. поток тео- строф. течения S_{y} ·10-6 при оптимальн. по- лож. D, см ² /сек		0,19 0,138 0,04 0,621 0,19 0,19 0,19
Оптимальн. поло-		2650 2600 3600 3000 50 50 125
Дивергенция полн. потока гео- строф, течения div 5.10° при D=H		1,167 1,167 1,045
Полн. поток. тео- строф. течения S_{b} -10-6 при $D=H$		0,000 0 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0 0,000 0
Расстояние между станция- ми, морские мили		786 804 960 936 936 936 744 624 624
тоі _z т.108, ди н/см		
Средн, глубина, м		5650 3600 3000 3150 3750 3500 3500
Широта пары		28:0 c. H. 13:50 c. H. 13:50 c. H. 15:50 H. 20:0 H. 23:4 fo. H. 28:2 fo. H. 28:2 fo. H. 31:6 fo. H.
Пары станций	западная	3880 17 II 1958 г. 3854 2 II 1958 г. 3852 1 II 1958 г. 3850 31 I 1958 г. 3850 31 I 1958 г. 3847 24—25 I 1958 г. 3845 22 I 1958 г. 3844 22 I 1958 г.
	восточная	3780 18 XI 1957 г. 3785 22 XI 1957 г. 3812 8—9 XII 1957 г. 3812 8—9 XII 1957 г. 3818 21—23 XII 1957 г. 3823 25—29 XII 1957 г. 3827 1—2 I 1958 г. 3827 1—2 I 1958 г.

В основу расчетов величин обеих частей уравнения (3) были положены гидрологические данные 9 пар глубоководных станций, выполненных экспедиционным судном Института океанологии АН СССР «Витязь» в центральной части Тихого океана в ноябре 1957 г. — феврале 1958 г. (рис. 1), и завихренность тангенциального напряжения ветра над этой частью океана, заимствованная из H. C. Лыточкиной* (рис. 2). H. C. Лыточкина рассчитала средние многолетние значения гот, т для каждого месяца в северном полушарии и средние многолетние значения для лета южного полушария. В качестве исходных данных для расчета завихренности тангенциального напряжения ветра она принимала соответствующие средние многолетние значе-

ния ветра в 5-градусных квадратах (5-7). При расчете Н. С. Лыточкина

изложенной

методике, Д. А. Дрогайцевым (8).

следовала

Известно, что система квазистационарных глубинных геострофических потоков в океане весьма устойчива ввиду большого (порядка месяца) периода приспособления потоков к действующему ветру (9). Можно считать поэтому, что используемые нами гидрологические данные достаточно хорошо отражают среднесезонные условия. Влияние налагающегося на среднее состояние существенно нестационарного процесса внутреннего волнения было исключено путем осреднения плотности воды вдоль разреза по методу исключения синусоиды. При этом оказалось, что эффект внутреннего волнения мало влияет на результат расчета. Заметим, наконец, что масштаб завихренности ветрового поля значительно превышает расстояние между разрезами «Витязя». Это обстоятельство вместе с указанными выше делает расчет правой части уравнения (3) по нашим данным вполне правомерным.

Глубина станций во всех парах приводилась к средней. При этом учитывалась не только глубина на станциях, но и весь профиль дна вдоль линии, соединяющей пару станций.

^{*} Не опубликовано.

Расчет величин правой части уравнения (3) производился для двух полоений нулевого горизонта. В первом случае принималось условие D=H; втором случае выбиралось такое положение нулевого горизонта, чтобы илучшим образом удовлетворить условию (3), в котором левая часть изстна.

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что во всех исключения случаях абсолютная величина дивергенции чисто ейфового потока намного (в среднем в 10 раз) превосходит величину диргенции геострофического потока в поле силы Кориолиса, независимо от ложения нулевого горизонта. Заметим, что дивергенция чисто дрейфового тока равна левой части уравнения (3), деленной на параметр Кориолиса, переменой знака для южного полушария; дивергенция геострофического тока равна правой части уравнения с тем же коэффициентом и с перемей знака для северного полушария.

Расчеты заставляют нас сделать предварительный вывод, что в центральной сти Тихого океана условие (3) не выполняется. Это значит, что при изучели динамики глубинных вод океана мы не можем ограничиться учетом тользавихренности ветрового поля над океаном и планетарной завихренном. По-видимому, надо считать, что динамический баланс в системе квазивационарной глубинной океанической циркуляции достигается при актив-

м участии сил горизонтального турбулентного трения.

Институт океанологии Академии наук СССР Поступило 11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Б. III токман, Тр. Инст. океанологии АН СССР, **3** (1949). ² W. Н. Мип k, of Meteorology, **7**, № 2 (1950). ⁸ W. Н. Мип k, G. F. Carrier, Tellus, **2**, 158 (50). ⁴ H. Stommel, Deep-Sea Res., **3**, № 4 (1956). ⁵ Monthly meteorological arts of the Western Pacific Ocean, Monthly meteorological charts of the Eastern Pacific an, London, 1945. ⁶ Pilot charts of the North Pacific Ocean, 1943 1945, 1949. ⁹ Ilot charts of the South Pacific Ocean, 1946—1947. ⁸ Д. А. Дрогайцев, Тр. Ст. океанологии АН СССР, **9** (1954). ⁹ П. С. Линейкин, Основные вопросы димической теории бароклинного слоя моря, Л., 1957.

ГЕОФИЗИКА

Ю. А. ИВАНОВ

о сезонной изменчивости антарктического циркумполярного течения

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 14 III 1959)

Для изучения вопроса об изменчивости во времени Антарктического циркумполярного течения использовались материалы наблюдений на семи разрезах экспедиции Дисковери II (1). Все эти разрезы, выполненные приблизительно через равные промежутки времени (около 1,5 мес.), проходят по 20° в. д. между южной оконечностью Африки и Антарктидой.

По данным наблюдений были вычислены течения динамическим методом на характерных стандартных горизонтах. При этом выяснилось, что струк-

Таблица 1 Положение основных струй Антарктического циркумполярного течения

paspesa		Географическая широта струй течения				
Ne pa	Время	1-я струя	2-я струя			
2 3 4 5 6	17—25 VII 1938 r. 24—30 VIII 1938 r. 1—6 X 1938 r. 15 II—18 III 1938 r. 11—16 XII 1938 r. 27 I—5 II 1939 r. 7—18 III 1939 r.	48°0 ю. ш. 46°0 ю. ш. 48°0 ю. ш. 50°0 ю. ш. 48°0 ю. ш.	40°0 ю. ш. 40°0 ю. ш. 41°4 ю. ш. 43°0 ю. ш. 42°0 ю. ш.			

тура Антарктического циркумполярноготечения периодически изменяется. Так, на первом разрезе течение представляется единым потоком с максимальными скоростями в районе 40° ю. ш., на втором разрезе оно представлено двумя струями с максимальными. скоростями течения в районах 48°; 40° ю. ш. и т. д. (см. табл. 1).

К сожалению, разрезы имеют различную протяженность, что делает невозможным определение границ течения и изменчивости этих границ в течение года. Это обстоятельство затрудняет также вычисление колебаний расхода

Антарктического циркумполярного течения. Тем не менее представляется целесообразным дать хотя бы качественные оценки этих колебаний. Для этой цели были вычислены расходы по общим для пяти разрезов частям $(\phi = 40^{\circ}, 0 \text{ и } \phi = 54^{\circ}, 0 \text{ ю. ш.})$. Результаты вычислений показывают, что колебания расхода Антарктического циркумполярного течения имеют полу-

годовой период (рис. 1).

Для анализа причин, обусловливающих изменчивость Антарктического циркумполярного течения, целесообразно исследовать характер ветрового поля и его изменения во времени в пределах течения. Для этого по полю среднего атмосферного давления, построенному для летних месяцев южного полушария Г. М. Таубером (2), было вычислено тангенциальное напряжение ветра на разрезе Антарктида — мыс Доброй Надежды. Далее, для выяснения изменений тангенциального напряжения ветра во времени по ежедневным синоптическим картам на 1956 г. были вычислены градиенты давлений по 20° в. д. между 60° и 40° ю. ш. Результаты вычислений показывают, что колебания градиента давления, так же как и колебания расхода, имеют полугодовой период, причем максимальные градиенты атмосферного давления приходятся на весну и осень южного полушария (рис. 1).

Проведенные вычисления показывают, что переменная составляющая нгенциального напряжения ветра с достаточной точностью может быть проксимирована выражением

$$\tau = \tau_0 \cos\left(\sigma_1 y + \frac{\pi}{2}\right) \cos\left(\sigma_2 t + \frac{\pi}{2}\right)$$

— амплитуда (тангенциального напряжения ветра по данным расчета вна $au_0=0.5$) (SGS); σ_1 , σ_2 — частоты колебаний: $\sigma_1=\frac{3}{2}\frac{\pi}{L}$, $\sigma_2=\frac{2\pi}{T}$; — ширина канала (60 — 40° ю. ш.); T — период колебаний, равный мес.

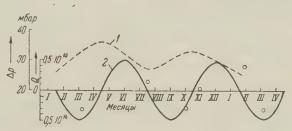


Рис. 1. 1 — изменение градиента атмосферного давления во времени; 2 — изменение расхода Антарктического циркумполярного течения во времени; точки — расходы, вычисленные динамическим методом по данным Дисковери II (1)

Представляет интерес выяснить, являются ли полученные изменения ангенциального напряжения определяющей причиной колебаний расхода антарктического циркумполярного течения.

С этой целью рассматривается простая модель (все величины от X не ввисят) колебаний полного потока, обусловленных колебаниями тангенциального напряжения ветра. Исходная система уравнений записывается виле

$$\frac{\partial S_x}{\partial t} + \frac{\tau}{\rho} - cS_y = 0; \tag{1}$$

$$\frac{\partial S_y}{\partial t} + cS_x = \frac{g}{\rho} \frac{\partial Q}{\partial y}; \tag{2}$$

$$g\rho = -\frac{\partial P}{\partial z}; \tag{3}$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial S_y}{\partial y},\tag{4}$$

где c — параметр Кориолиса; $S_x = \int\limits_0^n u \, dz$ — переменная составляющая пол-

ного потока в направлении X; $S_y = \int\limits_0^H v \, dz$ — переменная составляющая

полного потока в направлении $Y;\;\;Q=\int\limits_0^{H+\zeta}dz\int\limits_0^z\varrho\,dz$ — интегральное дав-

ление; τ — тангенциальное напряжение ветра; ζ — превышение уровня. В этих уравнениях ось X направлена на восток, ось Y на север, ось Z вертикально вверх.

Заменяя $\rho(x,y,z)$ средним значением плотности $\overline{\rho}$ и пренебрегая мальми членами, можно получить выражение для Q

$$Q=gH\frac{\partial \zeta}{\partial y}.$$

Используя уравнение неразрывности, правую часть уравнения (2) можно записать в виде

$$\frac{g}{\frac{\partial}{\partial p}}\frac{\partial Q}{\partial y} = gH\int_{0}^{t}\frac{\partial^{2}Sy}{\partial y^{2}}\,dt.$$

Тогда уравнения движения примут вид

$$\frac{\partial S_x}{\partial t} + \frac{\tau}{|P|} - cS_y = 0; \tag{5}$$

$$\frac{\partial S_y}{\partial t} + cS_x = gH \int_0^t \frac{\partial^2 S_y}{\partial y^2} dt. \tag{6}$$

В результате решения системы (5), (6) и пренебрежения членами на два и более порядков меньших основных членов, были получены выражения для полных потоков

$$S_y = \frac{\tau_0 \cos \left(\sigma_2 t + \pi/2\right) \cos \sigma_1 y}{\rho c}; \qquad (7)$$

$$S_x = \frac{\tau_0 \cos \sigma_2 t \cdot \cos \sigma_1 y}{1 \sigma_{20}}.$$
 (8)

Интеграция (8) от 0 до L дает выражение расхода Антарктического циркумполярного течения

$$R = \frac{\tau_0 \cos \sigma_2 t}{\sigma_1 \sigma_2 \rho} \ . \tag{9}$$

Результаты непосредственных расчетов по выражению (9) нанесены на график (рис. 1). Из рисунка видно, что теоретическая кривая колебаний расхода находится в хорошем согласии с данными расчетов по динамическому методу. Между колебаниями градиента атмосферного давления и колебаниями расхода наблюдается сдвиг фаз, равный $\pi/2$. Необходимо также заметить, что выражение (8) хорошо отражает описанные выше изменения структуры Антарктического циркумполярного течения.

Таким образом, выполненные расчеты показывают, что расход Антарктического циркумполярного течения испытывает существенные колебания с полугодовым периодом, сопровождающиеся периодическими изменениями структуры течения, причем все эти колебания определяются переменным

во времени ветровым полем.

Для выяснения многолетней изменчивости Антарктического циркумполярного течения был проведен анализ разрезов, выполненных экспедицией Дисковери II (¹) и Второй советской антарктической экспедицией на дизель-электроходе «Обь» (³). Оба разреза проходят по 20° в. д. от кромки льдов до южной оконечности Африки. Разрез экспедиции Дисковери II сделан в 1939 г. в период с 7 II по 18 II. Разрез Второй советской антарктической экспедиции выполнен в 1957 г. с 21 II по 12 III. Распределение гидрологических характеристик на этих разрезах в общем тождественно. Наиболее существенные различия появляются только в северной части разреза, которая, строго говоря, уже выходит за пределы Антарктического циркумполярного течения. Различия же в распределении температуры и солености на этих двух разрезах в пределах исследуемого течения незначительны и по существу не сравнимы с изменениями гидрологических характеристик от сезона к сезону.

Для определения многолетней изменчивости циркуляции антарктичеснх вод по этим двум разрезам были подсчитаны скорости течений на хаактерных стандартных горизонтах. Расход по данным Второй советской нтарктической экспедиции получился равным 466,9 км³/час, по данным исковери II 405,7 км³/час. Несущественная разница в расходах, вероятно, эжет быть объяснена тем обстоятельством, что разрез Дисковери II выполен менее подробно, чем разрез Второй советской антарктической экспедими. Результаты произведенных расчетов показывают, что Антарктичесре циркумполярное течение или не испытывает существенных многолетих колебаний, или же эти колебания имеют период, близкий к 18 годам вазрез Второй советской антарктической экспедиции выполнен на 18 лет разже разреза Дисковери II).

Надо полагать, что полученные выводы о характере изменений Антаркического циркумполярного течения во времени для района меридиана 0° в. д. могут быть распространены на все кольцо Антарктического иркумполярного течения. Убедительным доказательством этого служит онально однородное распределение всех гидрологических характеристик.

Институт океанологии Академии наук СССР Поступило 13 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Discovery Reports, **24** (1947). ² Г. М. Таубер, Антарктика, ч. І, Основные ерты климата и погоды, Л., 1956. ³ Отчет о работах второго рейса Морской Антарктической экспедиции на дизель-электроходе «Обь», ч. ІІ, СССР, Мировой центр данных, 1958.

ГЕОФИЗИКА

В. И. КРАСОВСКИЙ, И. С. ШКЛОВСКИЙ, Ю. И. ГАЛЬПЕРИН и Е. М. СВЕТЛИЦКИЙ

ОБНАРУЖЕНИЕ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ С ПОМОЩЬЮ ТРЕТЬЕГО СПУТНИКА ЭЛЕКТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ ОКОЛО 10 кэв

(Представлено академиком А. И. Бергом 14 IV 1959)

На третьем советском искусственном спутнике Земли, запущенном 15 V 1958 г., был поставлен эксперимент по непосредственному обнаружению в верхней атмосфере не особенно жестких электронов (1-3). Несколько более жесткая их компонента исследовалась позднее другими исследователями (4, 5). Аналогичные эксперименты проводились с по-

мощью ракет и в области полярных сияний (⁶).

Описываемый эксперимент характерен тем, что практически регистрировались только электроны с энергиями в десятки килоэлектронвольт. Применяемые индикаторы не реагировали на создаваемое этими электронами в атмосфере и в корпусе спутника рентгеновское излучение, поскольку применялись тонкие флуоресцирующие экраны (ZnS, активированный Ag). содержащие 2 мг вещества на 1 см². Эти экраны поглощали полностью указанные выше электроны и лишь весьма незначительную часть проходящего через них рентгеновского излучения. Протоны с энергиями в несколько десятков килоэлектронвольт на эти индикаторы не воздействовали. поскольку перед экранами были расположены алюминиевые фольги (0,4 и $0.8~{\rm Mr\cdot cm^{-2}}$). Если бы регистрировалось и рентгеновское излучение, то полученные сведения исказили бы информацию о широтном и высотном распределении корпускул-электронов. Верхняя атмосфера Земли, в особенности в зоне максимальной повторяемости полярных сияний, под воздействием электронов с указанными выше энергиями превращается в излучатель рентгеновских лучей. Примерно половина этого излучения неизбежно уходит во внешнее пространство. Поэтому аппаратура на высотной ракете или спутнике будет облучаться не только рентгеновским излучением, возникающим в их корпусе, но и излучением всей верхней атмосферы. Поскольку рентгеновские лучи наиболее интенсивно генерируются вблизи зоны максимальной повторяемости полярных сияний и эта зона становится видимой над экватором на расстоянии ~2,5 радиусов Земли от ее центра, то максимальный поток этого излучения над экватором будет вблизи указанной области. В других экспериментах наряду с жесткими электронами и протонами регистрировалось и хорошо проникающее рентгеновское излучение, что делает интерпретацию полученных результатов косвенной или не совсем однозначной.

Поскольку в качестве поглотителей нами применялись алюминиевые фольги различной толщины, то, кроме оценки интенсивности потоков не особенно жестких электронов, удалось оценить и «эквивалентную» энергию электронов. Индикаторы градуировались в параллельном потоке монохроматических электронов, перпендикулярно падающих на флуоресцирующие экраны, для широкого диапазона энергий. С изменением энергии электронов изменялось отношение интенсивностей регистрируемых фотоэле-

ентами излучений одинаковых флуоресцирующих экранов. Поток неморхроматических корпускул верхней атмосферы также создавал в обоих инккаторах различные сигналы. Наблюдаемому соотношению сигналов сооттствовало определенное значение энергии монохроматических электрорв, которое и было названо «эквивалентной» энергией электронов. Чувстительность примененных индикаторов для электронов с энергией 10 кэв о сравнению с электронами с энергией 40 кэв уменьшалась в 30 раз для тон- $^{\circ}$ рй и в $3\cdot 10^3$ раз для толстой фольги. Таким образом, «эквивалентное» знаение указывало, что большинство электронов имеет энергии, меньшие квивалентной». В пределах шкал измерений и вследствие некоторых неодрродностей толщин фольг примененные индикаторы регистрировали пектроны с энергиями, начиная с 10 кэв. Характеристика усилителей ыла сделана нелинейной и, по возможности, такой, чтобы регистрировать ргарифмы интенсивности излучения флуоресцирующих экранов. Это было существлено с точностью в несколько десятков процентов. Прежде всего пределялась разность логарифмов токов двух индикаторов, а по ней на осрвании градуировочных кривых «эквивалентная» энергия электронов. По »квивалентной» энергии находился «эквивалентный» ток потока монохромаических электронов, а затем и его «эквивалентная» мощность, являющаяся роизведением «эквивалентных» энергий и токов.

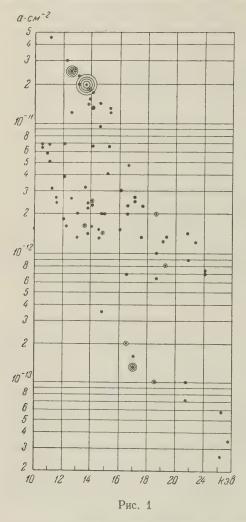
Перед индикаторами располагались ограничительные диафрагмы, обепечивавшие регистрацию корпускул в телесном угле в ¹/₄ стерадиана. тобы получить величины «эквивалентных» токов и мощностей, рассчиинные на стерадиан, измеренные значения должны быть умножены на 4. наметим однако, что электронные потоки могут обладать значительной анизо-

опией.

Имеющийся в нашем распоряжении радиотелеметрический материал поволяет сделать ряд новых заключений, весьма существенных с геофизичеслий точки зрения. Впервые при исследовании верхней атмосферы обнаружем непосредственно не особенно жесткие электроны с энергией около 10 кэв. Ти регистрировались на высотах от 470 до 1880 км над уровнем моря. Наиженьшая интенсивность зарегистрирована над геомагнитным экватором на ысоте около 1300 км. При «эквивалентной» энергии около 20 кэв их минижальный ток оценивается приблизительно как 10^{-14} а \cdot см⁻² · стерадиан⁻¹. Та средних и полярных широтах, вплоть до 60° геомагнитной широты, тя электронов с эквивалентной энергией около 12 кэв обычен в ночное ремя ток $5 \cdot 10^{-11}$ а \cdot см⁻² · стерадиан⁻¹ и иногда более чем 10^{-10} а см⁻² стерадиан⁻¹. Отдельные повышенные значения регистрируемого тока отмечание значительных регистрируемых токов наблюдается во внеэкваториальти зоне повышенной ионизации в области F, описанной в (7)

При постановке эксперимента не ожидалось, что интенсивность потоков пектронов окажется столь большой. Вследствие этого во многих случаях ппаратура находилась в зашкаленном состоянии, и тогда было невозможно ценить интенсивность и «эквивалентную» энергию регистрируемых электэнов. Одновременных отсчетов двух индикаторов в незашкаленном состояии оказалось немного. На рис. 1 изображена зависимость интенсивности ртоков электронов от их «эквивалентной» энергии на участке от —42 до -54° геомагнитной широты в области высот от 1720 до 1880 км в ночное время V 1958 г. над южной частью Тихого океана. По оси цисс в линейном масштабе отложены значения «эквивалентной» нергии электронов в кэв, а по оси ординат в логарифмическом асштабе — плотности их «эквивалентных» токов в а \cdot см $^{-2}$ при условии, го они соответствуют параллельному потоку электронов, т. е. без умноения измеренных значений на 4 стерадиан-1. Концентрическими кружкаи отмечены повторяющиеся значения равных интенсивностей с одинаковыми квивалентными» энергиями частиц. С увеличением «эквивалентной» энери электронов их численность быстро уменьшается.

При вращении спутника вокруг его двух осей происходили существенные изменения интенсивности электронных потоков. Однако иногда наблюдались вариации интенсивности и «эквивалентной» энергии электронов за промежутки времени, гораздо меньшие самого короткого периода вращения спут-



ника. Самые быстрые обнаруженные изменения происходили за время около ¹/₂ сек. Более быстрые изменения не зарегистрированы. Вращение спутника изменяло положение входного окна индикаторов относительно направления магнитных силовых линий.

«Эквивалентная» энергия электронов в более низких широтах имела повышенные значения. Максимальная зарегистрированная величина 40 кэв. В полярных областях зарегистрированы только наименьшие значения около 10 кэв.

Можно оценить телесный угол вокруг магнитной силовой линии, внутри которого заряженные корпускулы проникают в атмосферу ниже данной высоты (8). Например, на геомагнитной широте 50° раствор критического телесного угла для обеспечения проникновения частиц с высот 1500—2000 км в районы ниже слоя F ионосферы должен иметь величину около 100°, что больше угла захвата индикаторов. В свете этого представляется возможным оценить полный поток быстрых электронов, проникающих в более низкие слои атмосферы. Так например, для случая минимальных токов этот поток энергии равен приблизительно 1 эрг \cdot см⁻² \cdot сек⁻¹, что вполне достаточно для дополнительной ионизации и разогрева верхней атмосферы. По своей вели-

чине он близок к той, которая по Бейтсу (⁹) и Чепмену (¹⁰) необходима для поддержания градиента температуры в верхней атмосфере около 5°/км и которая не может быть обеспечена за счет жесткого электромагнитного излучения Солнца.

Поскольку обнаруженные электронные потоки наиболее интенсивны в более высоких геомагнитных широтах, можно подозревать, что они являются источниками разогревания и расширения верхней атмосферы, обнаруженного по торможению искусственных спутников Земли (11, 12). Вариации интенсивности потоков этих электронов, по-видимому, зависящие от солнечной активности, могли бы объяснить обнаруженную корреляцию между величиной торможения спутников и интегральным эффектом хромосферных вспышек (13).

Поток электронов с энергией около 10 кэв, проникающий в более низкие слои атмосферы и поглощаемый в них, столь велик, что не может быть объяснен за счет космических лучей (14-17).

Институт физики атмосферы Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. И. Красовский, Ю. М. Кушнир, Г. А. Бордовский, Усп. физ. ук, 64, № 3, 425 (1958). 2 В. И. Красовский, Ю. М. Кушнир, А. Бордовский, Е. М. Светлицкий, Сообщ. на 5-й Ассамблее МГГ в Мове, август, 1958. 3 В. И. Красовский, Ю. М. Кушнир, Г. А. Борвский, Е. М. Светлицкий, Искусственные спутники Земли, в. 2, Изд. АНСР, 1959, стр. 59, 4 J. Van Allen, С. МсІІ wain, G. Ludwig, Сообщ. 5-й Ассамблее МГГ в Москве, август, 1958. 5 С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, В. Вакулов, Ю. И. Логачев, ДАН, 125, 304 (1959). 6 L. Н. Меге dith, R. Davis, J. P. Неррпет, О. Е. Вегд. Сообщ. на 5-й Ассамблее МГГ в Мове, август, 1958. 7 J. Е. АррІетоп, Nature, 157, 691 (1946). 8 В. Д. Плетнев, В. А. Н. СССР, сер. геофиз., № 8 (1959). 9 D. R. Ваtes, Proc. Phys. Soc., London, 54, 805 (1951). 10 S. С hap man, Smithsonian Contributions to Astrophysics, 2, 1 (1957). 11 М. Л. Лид Д. В. Искусственные спутники Земли, в. 1, Изд. АНССР, 1958, стр. 21. 13 Т. Nonweiler, Nature, 182, 468 (1958). 14 Н. Griem, F. Singer, Phys. Rev., 99, 608 (1955). 15 S. F. Singer, Bull. Am. Phys. Soc., 229 (1956). 16 S. F. Singer, Congress of International Astronautical Federation msterdam, august, 1958; Astronautica Acta, Preprint (1959). 17 С. Н. Вернов, В. Вакулов, Е. В. Горчаков, Ю. И. Логачев, А. Е. Чудаков, жусственные спутники Земли, в. 2, Изд. АНСССР, 1959, стр. 61.

81

А. П. НИКОЛЬСКИЙ

СОЛНЕЧНЫЕ ПРОТОНЫ КАК ПРИЧИНА УТРЕННИХ И НОЧНЫХ МАГНИТНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ В ВЫСОКИХ ШИРОТАХ

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 4 II 1959)

В результате исследований магнитных возмущений, проведенных в Арктическом институте в период 1938—1948 гг., нами (1,2) были обнаружены новые факты и закономерности этих явлений и сделан ряд попыток объяснить их природу. Однако в настоящее время в связи с расширением знаний о магнитных возмущениях в высоких широтах возникает необходимость в пересмотре с новых точек зрения некоторых наших выводов и объяснений.

Ранее мы предполагали, что утренние и ночные магнитные возмущения, характерные для высоких широт, вызываются солнечными частицами разных знаков — скорее всего электронами и протонами соответственно. Это

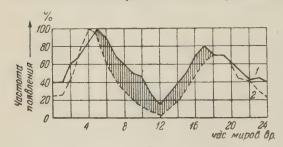


Рис. 1. Распределение индексов магнитной активности > 10 в течение суток в бухте Тихой. 1 — в сильных магнитных бурях; 2 — в остальные дни

предположение обосновыварассмотрением многих фактов, из которых один из главных был следующий. Если по данным бухты Тихой построить кривую распределения магнитной активности в течение суток (по ежечасным характеристикам) отдельно для сильных магнитных бурь и для остальных дней, то в дни с бурями четко обнаруживается смещение утреннего максимула на более поздние часы и ночного максимума на более ран-

ние (рис. 1). Предполагая, что в солнечных 'корпускулярных потоках, ответственных за большие магнитные бури, средняя скорость корпускул больше, чем в потоках, вызывающих слабые бури, естественно было объяснить смещение максимумов активности именно этой причиной. Различный эффект в изменении времени появления максимума для утренних и ночных возмущений можно было интерпретировать как признак различия в знаке кор-

пускул, ответственных за утренние и ночные возмущения.

Наши более поздние исследования (3,4), основанные на большем материале наблюдений с большего числа станций, позволили сделать новые выводы о природе магнитных возмущений в высоких широтах. Было показано, что изохроны утреннего максимума магнитных возмущений представляют собой спирали, выходящие из полюса однородного намагничивания и развертывающиеся по часовой стрелке. Мы интерпретировали эти спирали как спирали осаждения солнечных корпускул Штёрмера (5). В этом случае причиной утренних возмущений должны быть протоны. Заметим, что факт вторжения протонов в верхние слои земной атмосферы не представляется в настоящее время гипотетичным. Ранее мы предполагали, что утренние возмущения вызываются электронами, что, по-видимому, было неверно. Идеи Беннэтта

) о самофокусирующихся потоках солнечных корпускул, в свою очередь, казывают на возможность подхода к Земле пучков протонов. На возможрсть проникновения к Земле сгустков протонов, которые вблизи Земли огут двигаться по штёрмеровским траєкториям, указывает С.Б. Пикельнер). Таким образом, возможность проникновения в верхние слои земной тмосферы протонов теоретически более обоснована, чем возможность прочикновения электронов.

В настоящее время имеются определенные попытки возродить теорию попрных сияний и магнитных возмущений Биркеланда — Штёрмера. Эти попытки объясняются, в частности, тем, что в связи с обнаружением в межпанетном пространстве ионизированного газа достаточной плотности криика теории Биркеланда — Штёрмера, высказанная Шустером, Линдеманом

Ферраро, становится несостояельной, поскольку в этой критие принималось, что межпланетное ространство пусто. Наиболее инересные и обещающие исследоваия в этом направлении проводят-

я Беннэттом (6).

Как следствие теории Штёрмера (5) можно предполагать, что на пирали осаждения заряженных астиц, в том числе и для протовов, в Арктике (рис. 2) существуют области, в которых происходит сгущение траекторий протонов. Эти области центрированы на 15; 20; 02 и 08 час. местного геомагнитного времени — мы назвали их сответственно областями А, Б, В,

Из непосредственных наблюдеий утреннего максимума магнитых возмущений мы имели возможость провести спирали в долготном аправлении только на ограничен-

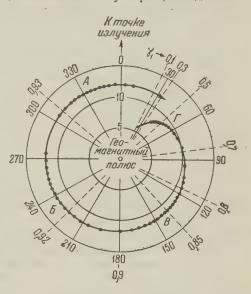


Рис. 2. Линия осаждения положительных корпускул в Арктике $\gamma_1 = -\gamma$ (по Штёрмеру

гом протяжении — порядка 180°. Как следствие из теории Штёрмера ля земных условий можно предполагать, что действительная спиральсаждения протонов в Арктике захватывает 360°, т. е. все сутки. На остове большого материала и дополнительных соображений нами (8) были проведены в первом приближении зоны A, B, B и Γ на земной поверхности, которые представляют собою геометрическое место перемещения бластей A, B, B и Γ за один оборот Земли вокруг своей оси. В этом случае пожно предполагать, что ночной максимум магнитных возмущений будет представлять собою не что иное, как суммарный эффект зон Штёрмера B и B, приходящихся соответственно на 20 и 02 часа. Если это так, то как утрение, так и ночные магнитные возмущения являются результатом вторжения верхние слои земной атмосферы только протонов.

Этот вывод находится в полном противоречии с тем, что нами предполаалось ранее, а именно, что утренние и ночные возмущения вызываются
астицами разных знаков, соответственно электронами и протонами. Без
странения этого серьезного противоречия не представлялось возможным
роводить дальнейшую физическую интерпретацию обнаруженных фак-

DB.

Анализ следствий, которые вытекают из теории Штёрмера, дает возможость устранить указанное противоречие. Действительно, смещение времени греннего максимума магнитных возмущений на бухте Тихой в дни с сильыми магнитными; бурями на более поздние часы непосредственно следует

 $\sin \theta = \sqrt{2 a \gamma_1 \sqrt{m v / Me}}$

где θ — отклонение спирали от полюса при данном значении γ 1; m — масса протона; v — скорость; e — заряд; M — магнитный момент Земли; a — радиус Земли; ү1 = - ү (ү - постоянная интегрирования в решении урав-

нений Штёрмера).

Из этой формулы Штёрмера следует, что угловое расстояние отхода спирали от полюса зависит, в частности, и от скорости корпускул. В случае повышения средней скорости протонов в потоке спираль спустится вся к югу и юго-востоку. Это значит, что через Тихую пройдет уже не 4-часовая (по всемирному времени) спираль, характерная для средних условий, а 6—7-часовая, которая при средних условиях проходит северо-западнее Тихой. При статистической обработке данных наблюдений по большому числу бурь это перемещение спирали осаждения проявится в виде смещения времени утреннего максимума возмущений на более поздние часы.

Можно ли объяснить смещение ночного максимума на более ранние часы в дни с большими бурями, если считать, что ночной максимум также обусловлен протонами и лежит на спирали их осаждения. Можно показать, что такое смещение будет происходить за счет изменения значения ү (постоянная интегрирования в решении уравнений Штёрмера) в сторону больших отрицательных значений — до значений $\gamma \cong -1$ и что эти изменения γ

сами являются следствием возрастания скоростей корпускул.

Действительно, физический смысл величины γ , как показано Монтгомери (9) и Митра (10), сводится к следующему. На больших расстояниях от начала координат (от центра Земли) у представляет собой мгновенное значение момента скорости частицы относительно оси диполя, т. е. — 2γ = $= R\omega$, где R — расстояние от Земли до точки и ω — угловая скорость. Можно показать, что $-2\gamma = D\cos\beta$, где $D = R\sin\delta$ и β — угол между направлением скорости частицы и экваториальной плоскостью (δ — угол между проекциями R и v на экваториальную плоскость). Расстояние Dвыражено здесь в единицах длины Штёрмера. Ho $D_{\text{ед. Штёрм}} = D_{\text{см}}/C$, где C = V Me/mv. Следовательно, $-2\gamma = D_{cm} \cos \beta V mv/Me$.

Отсюда следует, что с увеличением скорости частицы величина отрицательного значения ү растет. Из рис. 2 следует, что увеличение отрицательного значения ү будет иметь своим результатом смещение точки попадания частицы к западу. Это значит, что возмущение будет появляться раньше.

Следует иметь в виду, что ночной максимум в Тихой, если он также связан с вторжением протонов, можно рассматривать как суммарный эффект влияния зон Штёрмера Б и В, расположенных, соответственно, на 17- и 23часовых (по всемирному времени) спиралях осаждения, проходящих южнее Тихой.

Таким образом, изменения скорости протонов в потоке, подходящем к Земле, будут влиять на момент их вторжения в земную атмосферу двояко. Во-первых, с возрастанием скорости протонов спираль осаждения их отходит к юго-востоку, что проявляется в виде смещения утреннего максимума на более поздние часы; во-вторых, возрастание скорости корпускул, изменяя величину значения ү в сторону увеличения ее отрицательного значения, приводит к отклонению протонов к западу, т. е. к более раннему появлению магнитных возмущений.

Теоретически оба эти эффекта изменения скоростей протонов будут проявляться одновременно. Какой эффект будет выражен сильнее — зависит от положения станции. Там, где спирали идут круто, под малыми углями к меридианам (например, бухта Тихая и севернее) больший эффект для утренних возмущений будет вызывать смещение всей спирали осаждения к юговостоку. Наоборот, для станций, расположенных южнее, где спирали идут почти перпендикулярно к меридианам, большую роль для ночных возмущений будут играть изменения значения ү.

Различное смещение утреннего и ночного максимумов Хоуп (11) объясь тет разным влиянием изменения наклона полярной области к Солнцу течение суток на время попадания к Земле корпускул, которые в случае ренних возмущений идут по штёрмеровским траекториям под большими лами к полюсу, а для ночных — под малыми.

Многочисленные наблюдения полярных сияний показывают, что в дни большими магнитными бурями и интенсивными полярными сияниями кная граница последних спускается к югу, а время их появления смещася на более ранние часы. Эти факты могут быть объяснены так же, как глучае смещения утреннего и ночного максимумов в суточном ходе магнит-

й активности.

Изменением спектра скоростей протонов в дни с большими бурями в стону повышения скоростей, а вместе с тем изменением спектра значений ү сторону бо́льших отрицательных значений (до $\gamma \cong -1$) можно $\,$ объяснить $\,$ 📭 один известный факт: с увеличением общей интенсивности магнитного змущения (в частности, на бухте Тихой) сильнее растет интенсивность ночго максимума. Изменения в спектре скоростей и спектре значений үв стону больших значений могут быть таковы, что они наиболее эффективно дут сказываться в участке тех значений ү, при которых наиболее интенвные вторжения протонов происходят в зонах E и B , ответственных за чные возмущения.

Очевидно, что в среднем имеется некоторый спектр скоростей, который, ^вою очередь, в какой-то степени определяет спектр значений γ. Появление конкретные дни активных периодов магнитного возмущения будет опреляться, помимо других факторов, наличием подходящих скоростей в поже и соответствующими значениями ү. Вторжение протонов по всей спили осаждения (по 360° долготы) возможно лишь при наличии широкого ектра значений γ (от -0,1 до -1,0). Длительность активных периодов дет зависеть, в частности, от распределения значений ү по спирали.

Кайзер и Бэллаф $(^{12})$ обнаружили, что: a) в суточном ходе частоты порных сияний по радарным наблюдениям в Джодрэл Бэнк наблюдаются а максимума: в 18-19 и 01-02 час. местного времени и б) истинное дви--ние полярных сияний отражающих областей происходит вдоль геомагтной параллели, причем скорость его изменяется от 600 м/сек (в среднем)

вападу в 16 час. местного времени до 600 м/сек к востоку в 5 час.

Нами (8) было высказано предположение, что время максимумов частоты явления сияний можно объяснить из существования зон Штёрмера $\it B$ и $\it B$. ремещение сияний к западу вечером и к востоку утром можно, по-видиму, объяснить следующим образом. Из анализа формы спиралей осажния протонов в Арктике (4) видно, что фиксированная область (например, ласть одинаковых ү), находящаяся на спирали, в одни часы суток будет гонять Землю в ее суточном вращении, что будет восприниматься как пемещение ионизированных областей — полярных сияний к востоку, в другие часы будет отставать от вращения Земли, что будет восприниться как перемещение полярных сияний к западу.

Полученные результаты показывают, что при разработке модели мехазма возникновения магнитных возмущений в высоких широтах теория

гёрмера должна занимать одно из главных мест.

Арктический и антарктический научно-исследовательский институт Поступило 4 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. Р. Nikolsky, Terr. Magn., 52, № 2, 147 (1947). ² А. П. Никольский, Аркт. инст., 36 (1951). ³ А. П. Никольский, Тр. Аркт. инст., 83 (1956).
⁸ П. Никольский, ДАН, 109, № 5, 939 (1956). ⁵ С. Störmer, The Polar Tora, Oxford, 1955. ⁶ W. Н. Веппеtt, Astroph. J., 127, № 3, 731 (1958).
⁸ Б. Пикельнер, Изв. Крымск. астр. обс., 16, 104 (1956). ⁸ А. П. Никольий, ДАН, 115, № 1, 84 (1957). ⁹ D. J. X. Мопtgomery, Cosmic Ray Physics, 9. ¹⁰ С. К. Митра, Верхняя атмосфера, М., 1955. ¹¹ Е. R. Норе, Def. Inform. Serv., T 165 R, Canada (1954). ¹² T. R. Kaiser, K. Bullough, Ann. phys., 11, № 3, 279 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

в. с. иванова

НОВАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 13 III 1959)

Для установления закономерности усталостного разрушения примем, что работа пластической деформации, затраченная на процесс разрушения ения образца, при любых напряжениях симметричного цикла, превышающих предел усталости, есть величина постоянная. Если обозначить через N_i число циклов, при котором начинают зарождаться субмикро-

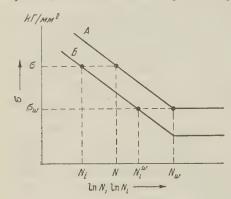


Рис. 1. Диаграмма усталости

скопические трещины, то работа разрушения при заданном $\pm \circ$ выразится так:

$$R_{\sigma}(N_i - N_i) = \text{const}, \tag{1}$$

где R_{σ} — средняя величина работы пластической деформации за один цикл нагружения. Ранее нами было показано (1), что кривая зависимости σ от N_i (кривая B на рис. 1) подобна кривой Велера (кривая A на рис.1).

Принимая во внимание, что процесс усталостного разрушения предопределяется коагуляцией и осаждением вакансий на вершинах субмикро-

скопических трещин $(^2,^3)$, представляется возможным оценить работу R_σ , исходя из работы, расходуемой на движение дислокаций за $(N-N_i)$ циклов. Для установления аналитического выражения этой работы необходимо знать зависимость числа источников дислокаций n от величины критического напряжения движения дислокаций. Для этого рассмотрим зависимость n не от абсолютной величины критического напряжения τ , а от отношения его к пределу усталости, τ . е. τ/τ_w , приняв при этом в первом приближении экспоненциальный закон распределения источников дислокаций.

Обозначим относительную величину источников дислокаций при $\tau/\tau_w=1$ через n_w , а при $\tau/\tau_w>1$ через n_τ . Тогда

$$\frac{n_{\tau}}{n_{w}} = \exp\left[\beta \, \frac{(\tau - \tau_{w})}{\tau_{w}}\right],$$

где β — постоянная, характеризующая величину относительного возрастания n при увеличении τ/τ_w .

Аналогичное выражение имеем для относительного изменения работы за один цикл, т. е.

$$\frac{R_{\tau}}{R_{w}} = \exp\left[\beta \frac{(\tau - \tau_{w})}{\tau_{w}}\right]. \tag{2}$$

Выражая эту зависимость через нормальные напряжения и заменяя w=k, const $/R_w=C$, а также учитывая, что при $\sigma=\sigma_w$ $C=N_w-N_i^w$, лучим

$$N_{w} = (N - N_{i}) \exp\left[k\left(\sigma - \sigma_{w}\right)\right] + N_{i}^{v}. \tag{3}$$

сесь N_w — число циклов, при котором кривая усталости выходит на гозонтальный участок (при $\sigma = \sigma_w$); N_i^w — число циклов, соответствующих чалу появления субмикроскопических трещин при $\sigma = \sigma_w$; N_i — число

клов, соответствующих началу поления субмикроскопических трещин и напряжении σ (см. рис. 1); коэфициент k — критерий живучести мелла, отображающий, в какой меременяется долговечность при измении напряжения на единицу напряения.

Уравнение (3) можно упростить, сли принять во внимание некоторые акономерности усталостного поврежения металлов. Обратимся для этого диаграмме усталости, представленой на рис. 2, и определим работу ластической деформации за некотове число циклов N_k при напряжениях σ_k и σ_i . При действии напряжения σ_k за N_k циклов наступает развильного принять праведия σ_k за N_k циклов наступает развионения принять праведия σ_k за N_k циклов наступает развионения праведия σ_k за σ_k

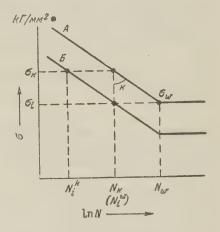


Рис. 2. Диаграмма усталости

ушение, а при напряжении σ_i за это же число циклов начинают возникать лишь субмикроскопические трещины. Разность работ пластической цеформации (R) при τ_k и τ_i в касательных напряжениях выразится так:

$$R = (\rho_k s_k N_k) b \tau_k - (\rho_i s_i N_k) b \tau_i, \tag{4}$$

где ρ_k — средняя плотность дислокаций и s_k — средний путь пробега дислокаций при напряжении τ_k ; ρ_i и s_i — то же при напряжении τ_i ; b — век-

гор Бюргерса.

Средняя величина пробега дислокаций s должна зависеть, естественно, от плотности дислокаций: чем выше плотность дислокаций, тем больше препятствий на пути их движения и тем короче путь их пробега. Если в первом приближении принять, что средняя длина пробега дислокаций обратно пропорциональна плотности дислокаций, то легко получить, что $s_i \rho_i = s_k \rho_k = f = \text{const.}$ Величина f характеризует площадь пробега всех дислокаций за один цикл. За N_k циклов получим $f N_k = F = \text{const.}$ Тогда уравнение (4) можно представить в виде

$$R = Fb\left(\tau_k - \tau_i\right) = \text{const'}$$

или, выражая это уравнение через нормальные напряжения:

$$R = Fb \left(\sigma_k - \sigma_i\right) = \text{const}^{"}. \tag{5}$$

Площади пробега всех дислокоций за одно и то же число циклов, так же как и вектор Бюргерса, у разных металлов различны. Однако для одной и той же группы металлов значения F, так же как и значения b, должны быть близки. Тогда получим, что

$$(\sigma_k - \sigma_i) = \alpha = \text{const.} \tag{6}$$

Иными словами, приходим к выводу, что для одинаковых по своей природе металлов разность между напряжением, вызывающим усталостное разрушение за данное число циклов, и на-

пряжением, при котором за это же число циклов начинают зарождаться сумбикроскопические трещины, есть величина постоянная. Назовем эту новую постоянную константой усталости металла.

Используя отмеченную закономерность усталости металлов, обратимся теперь к анализу уравнения (3). Для удобства анализа возьмем такое значение N_h , при котором $\sigma_i = \sigma_w$, как показано на рис. 2. Тогда уравнение

(3) (принимая во внимание, что $N_k = N_i^w$) запишется в виде

$$N_{w} = (N_{i}^{w} - N_{i}^{k}) \exp\left(\alpha k\right) + N_{i}^{w}. \tag{3'}$$

Но согласно рис. 2

$$N_i^{w} = N_i^{h} \exp{(\alpha k)}. \tag{7}$$

Подставив соотношение (7) в уравнение (3'), получим

$$N_w = N_i^w \exp{(\alpha k)}. \tag{8}$$

Vными словами, число циклов N_{w} , при котором кривая усталости выходит на горизонтальный участок, зависит только от критерия живучести

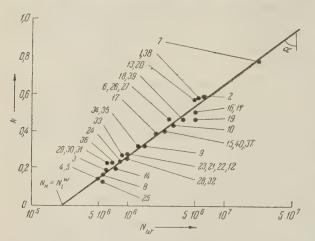


Рис. 3. Зависимость k от N_{w} для разных марок стали и чугуна. Точки: $1,\ 2,\ 3$ — сталь $40\ (^4);\ 4,\ 5$ — сталь $60\ C2\ (^5);\ 6,\ 7,\ 8,\ 9,\ 10,\ 11,\ 12$ — ферритно-перлитный и высокопрочный чугун $(^6);\ 13,\ 14,\ 15,\ 16$ — сталь $91\ -257$ и $91\ -69$ $(^7):\ 17$ — литая сталь с 0,16% С $(^8);\ 18,\ 19,\ 20$ — сталь 50 и сталь $15\ (^9);\ 21,\ 22,\ 23$ — сталь с 0,82% С, 0,93% С и 0,55% С $(^{10});\ 24,\ 25$ — сталь $20\ -20$ С $20\ -20$

металла k, причем зависимость N_w от k выражается в координатах k— $\ln N_w$ прямой линией.

Для проверки правильности полученного уравнения обратимся к экспериментальным кривым усталости для железа и его сплавов, подсчитав для них значения N_w и k. Коэффициент kрассчитывался как тангенс угла наклона к оси ординат линии усталости, построенной в полулогарифмических координатах. Соответствующие данные о зависимости N_w от k при испытании на усталость в условиях изгиба гладких и надрезанных образцов различной формы (плоские, круглые-диаметром до 20 мм) после различной термической и механической обработки (обдувка дробью,

катка роликами и т. д.) приведены на рис. 3. Из этих данных видно, что зависимость (8) хорошо подтверждается экспериментально. При полученном разбросе точек погрешность при определении предела усталости оказалась равной ± 1 к Γ /мм². По углу наклона прямой $k - \ln N_w$ (см. рис. 3) к оси ординат можно определить численное значение величины константы усталости $\sigma_k - \sigma_w = \alpha$ для железа и его сплавов, которая оказалась равной 6,0 к Γ /мм² при испытании на изгиб, а значение $N_k = 200\,000$ циклов (при кручении $\alpha = 3$ к Γ /мм²). Для другой группы металлов (например для цветных металлов) константы α и N_k будут иметь иные значения.

спользуя константу усталости металла, можно установить новый критев усталости $\sigma_k = \sigma_w + \alpha$ или напряжение, которое вызывает разрушениеэталла за N_k циклов, т. е. предел ограниченной выносливости.

Использование этого нового критерия позволяет:

1. Упростить испытания на усталость, так как для определения σ_w ебуется установить значение σ_k по данным испытания лишь небольшого ссла образцов, доведенных до разрушения при разных числах циклов.

редел усталости определится как $\sigma_w = \sigma_k - \alpha$.

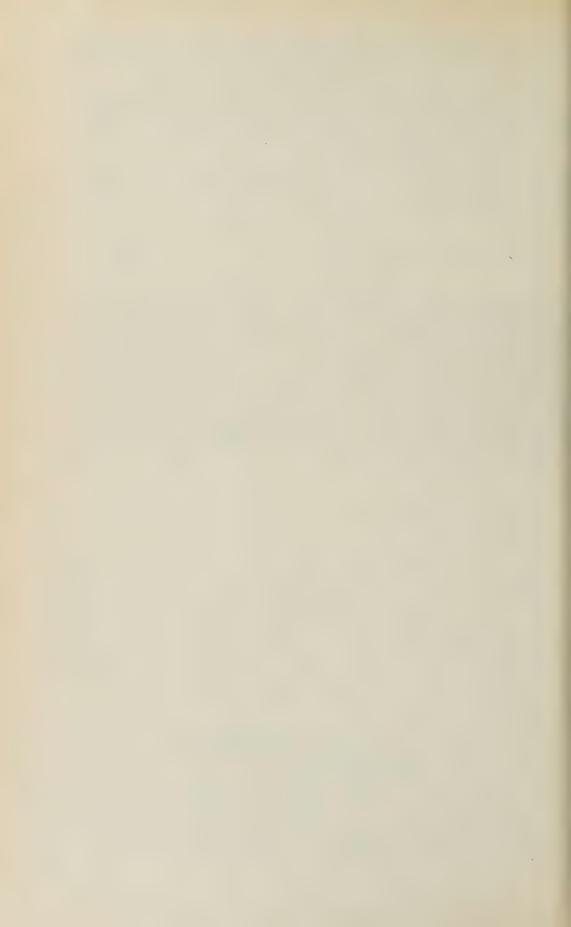
2. Устанавливать начало повреждения металла (начало появления субъкроскопических трещин). Для этого, зная кривую разрушения, через чку с координатами σ_w и N_k в полулогарифмических координатах продится прямая, параллельная прямой σ — $\ln N$, которая и будет кривой чала повреждения.

Институт металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР

Поступило 5 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Иванова, ДАН, 119, № 1 (1958). ² И. А. Одинг, Металловед. и объотка металлов, № 2 (1955). ³ W. А. Wood, International conference of fatigue of tals, Inst. Mech. Eng. London, 10—14 IX 1956. ⁴ И. В. Кудрявцев, Н. М. Савна, Г. З. Зайцев, Сборн. Усталостная прочность и остаточные напряжения вли и чугуне, 1955, стр. 7. ⁶ Е. Т. Котикова, Тамже, стр. 23. ⁶ И. В. Кудвич чугуне, 1955, стр. 7. ⁶ Е. Т. Котикова, Тамже, стр. 23. ⁶ И. В. Кудвич чугуне, 1955, стр. 7. ⁶ Е. Т. Котикова, Тамже, стр. 23. ⁶ И. В. Кудвич чугуне, 1955, стр. 7. ⁶ Е. Т. Котикова, Тамже, стр. 23. ⁶ И. В. Кудвич чугуне, 1955, стр. 7. ⁶ В. Саввина, Тамже, стр. 101. ⁷ А. П. Шишкова, Тамже, стр. 8 D. О. Моггі s, The Failure of Metals by Fatigue, Melbourne University Press, 1947. П. А. Одинг, Вестн. машиностроения, № 1 (1948). ¹⁰ Р. Гаф, Усталость металь, 1935. ¹¹ А. И. Яцюк, Научн. зап. Инст. машиновед. и автоматики АН УССР, 6 (1957). ¹² М. Каwаmoto, R. Nishioka, Eng. Куото Univ., 17, № 1855). ¹³ И. Д. Рыбасенко, Металловед. и обработка металлов, № 10 (1957). Г. Ф. Мур, Д. Коммерс, Усталость металла, дерева и бетона, М., 1929. И. А. Одинг, С. Е. Гуревич, Вестн. машиностр., № 1 (1959). ¹⁶ R. Саци d, La Fatigue des Metaux, Paris, 1943.



И. Ф. БЕЛЬСКИЙ и член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 8-ОКИСЕЙ (ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ) В АЛИФАТИЧЕСКИЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

До недавнего времени считалось, что γ- и δ-окиси, в отличие от α-окисей, пе обладают способностью изомеризоваться с раскрытием цикла в алифатиеские карбонильные соединения. Однако мы нашли (1), что γ-окиси (тетраидрофуран и его гомологи) изомеризуются с раскрытием цикла в паровой зазе на платинированном угле при 250°, превращаясь главным образом в лифатические кетоны. Получающиеся при этом в небольшом количестве ~5—10%) альдегиды легко подвергаются в этих условиях декарбонилированию с образованием алканов.

Можно было ожидать, что и δ-окиси (тетрагидропираны) будут изомериоваться в карбонильные соединения с открытой цепью в тех условиях, три которых имеет место изомеризация γ-окисей. Действительно, мы нашли, тто тетрагидропираны, имеющие алкильный заместитель в α-положении, изоперизуются в паровой фазе на платинированном угле при 300—350° с распрытием цикла и образованием соответствующих алифатических кетонов, также алканов:

Во всех случаях кетоны получались с выходами 70—80%, а выходы углеводородов не превышали 20—30%. Это показывает, что преимущественным направлением изомеризации α-алкилтетрагидропиранов является, как и в случае γ-окисей, раскрытие цикла по С — О-связи, наиболее удаленной от бокового алкильного заместителя (связь 1—6). Реакция изомеризации α-алкилтетрагидропиранов протекает так же гладко, как и изомеризация γ-окисей: продуктами реакции являются только кетон и алифатический углеводород. Что касается легкости раскрытия тетрагидропиранового цикла, то здесь также наблюдается аналогия с γ-окисями. Поскольку реакция изомеризации δ-окисей проводилась при более высокой температуре, степень превращения их в алифатические кетоны и альдегиды была выше, чем степень превращения соответствующих γ-окисей, и составляла за один проход над катализатором 50—60%.

91

Экспериментальная часть

 α -Метил, α -этил, α -н-пропил и α -н-бутилтетрагидропираны были синтезированы по методу Поля (2) и обладали следующими свойствами:

- 1) α -Метилтетрагидропиран, т. кип. 101—102° (750), d_4^{20} 0,8570; n_D^{20} 1,4187.
- 2) α -Этилтетрагидропиран, т. кип. 128—129° (752), d_4^{20} 0,8566; n_D^{20} 1,4245;
- 3) α -н-Пропилтетрагидропиран, т. кип. 152—153° (745), d_4^{20} 0,8552; n_D^{20} 1,4290.

4) α -н-Бутилтетрагидропиран, т. кип. 176—177° (750), d_4^{20} 0,8570; n_D^{20} 1.4350.

Катализатор — платинированный уголь, содержащий 10% платины, готовился пропитыванием активированного угля раствором платинохлористоводородной кислоты с последующей обработкой формалином и 50% раствором КОН. Перед каждым опытом через катализатор, нагретый до нужной температуры, пропускался водород в течение 2—3 часов. α-Алкилтетрагидропираны подавались на катализатор с объемной скоростью 0,1 час⁻¹ в токе водорода или без него. Полученные жидкие катализаты после высушивания CaCl₂ разгонялись на эффективной колонке. Ниже приведены физические свойства кетонов, образовавшихся при изомеризации α-метил, α-этил, α-н-пропил- и α-н-бутилтетрагидропиранов, а также температуры плавления их семикарбазонов.

- 1) Гексанон-2, т. кип. $126-126,5^{\circ}$; d_4^{20} 0,8115; n_D^{20} 1,4018; семикарбазон, т. пл. $120-121^{\circ}$.
- 2) Гептанон-3, т. кип. 147—147,2°; d_4^{20} 0,8192; n_D^{20} 1,4095; семикарбазон, т. пл. 101°.
- 3) Октанон-4, т. кип. 166,5°; d_4^{20} 0,8190; n_D^{20} 1,4135; семикарбазон, т. пл. 96°.
- 4) Нонанон-5, т. кип. 186—187°; d_4^{20} 0,8270; n_D^{20} 1,4200; семикарбазон, т. пл. 89°.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР Поступило 18 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

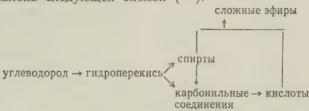
¹ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **120**, 548 (1958). ² R. Раці, Bull. Soc. Chim. France, (5), **2**, 318 (1935).

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ, М. М. ПОТАРИН и В. В. КАМЗОЛКИН

СИНТЕЗ ВЫСШИХ КЕТОНОВ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ

В результате работ по изучению механизма жидкофазного окисления арафиновых углеводородов к настоящему времени сложилось представлене о стадийном характере этого процесса. Последовательность отдельных тадий окислительных превращений парафиновых углеводородов может ыть представлена следующей схемой (1-3):



Имеющиеся в литературе экспериментальные данные (4) показывают, что процессе получения синтетических жирных кислот окислением твердых арафинов, как правило, образуется значительное количество карбонильных рединений. В продуктах окисления высших парафиновых углеводородов присутствии борной кислоты наряду со вторичными спиртами всегда рдержится некоторое количество кетонов (5).

Образование карбонильных соединений (см. схему) может протекать, э-первых, в результате распада гидроперекиси (в), во-вторых, путем окис-

ения находящихся в реакционной зоне спиртов.

Представляло интерес получить экспериментальные данные о возможноти протекания реакции окисления спиртов в условиях, аналогичных услояям жидкофазного окисления углеводородов, а также установить возможость осуществления направленного окисления вторичных спиртов в кетоны.

При проведении настоящего исследования нами были использованы ысшие алифатические спирты, полученные на опытно-промышленной устарвке по методу, разработанному в Академии наук СССР (5). Содержание горичных спиртов в указанном продукте составляло около 90 мол. % (7). Кислению была подвергнута фракция спиртов, выкипающая в пределах $25-170^\circ$ при 1 мм рт. ст. ($C_{16}-C_{19}$) и имеющая гидроксильное число 20.0; карбонильное! число 20.0; кислотное число 1.1; эфирное число 3.4; 10 0,8486; n_D^{20} 1,4496; т. заст. $+8.0^\circ$.

Жидкофазное окисление высших спиртов проводилось в аппаратуре и методикам, описанным нами ранее (5). В каждом опыте для окисления брассь 65 г указанных спиртов; удельный расход окисляющего газа составлял 000 л/кг час (при окислении кислородом — 200 л/кг час). Было изучено пияние условий проведения реакции окисления высших спиртов (температра, концентрация кислорода в окисляющем газе, продолжительность кисления), а также влияние некоторых добавок на состав образующихся родуктов («оксидата»).

Влияние температуры на процесс окисления высших спиртов было изуно в интервале 120—180° при окислении азотнокислородной смесью, содержащей 6,0—6,5 вес. % кислорода, и продолжительности окисления 4 часа

(табл. 1).

Как следует из полученных экспериментальных данных, температура реакции является фактором, в сильной степени влияющим на глубину превращения исходных спиртов и состав получающихся продуктов окисления.

Таблица 1

Влияние температуры окисления на степень превращения и состав продуктов окисления высших спиртов

ра окис-	Ана	лиз окс	идата	Количество образовавшихся кислородсодержащих соединений (кетоны и кислоты)		
Температура ления, °C	кислотное число	эфирно е число	карбо- нильное число	BCEFO, MMOJIB	в том мол кис- лоты	числе, . % кетоны
120 140 165 180*	1,0 5,5 39,0 30,0	0,0 13,1 34,5 47,0	20,2 51,0 112,0 115,0	0,89 2,95 3,07	36,4 44,4 44,7	63,6 55,6 55,3

^{*} Продолжительность окисления 3,5 часа.

С увеличением температуры в продуктах реакции увеличивается доля кислот и снижается доля кетонов. При повышении температуры со 140 до 165° доля кетонов падает с 63,6 55,3 мол. %. Одновременно с этим увеличивается степень превращения исходных спиртов. Аналогичные закономерности были установлены при изучении процесса окисления спиртов азотнокислородной смесью, содержащей 3,7% кислорода, а также воздухом и кислородом. Следует отметить, что при температуре 120° окисление спиртов протекает с малой скоростью. При окислении азотнокислородной смесью, содержащей 6,0%

кислорода, в течение 8 час. степень превращения спиртов не превышала 1,5—2,0 мол. %; при окислении кислородом в течение 4 час. степень превращения составляла 12,0—15,0 мол. %.

Проведение реакции окисления спиртов при высоких температурах (особенно в случае высокой концентрации кислорода в окисляющем газе)

делает невозможым накопление в оксидате значительного количества карбонильных соединений, по-видимому, вследствие быстрого окисления их в кислоты. В этих случаях основным продуктом окисления спиртов являются кислоты (свободные и связанные в виде сложных эфиров).

Изучение влияния концентрации кислорода в окисляющей газовой смеси, проводившееся при 140° (продолжительность окисления 4 часа) и при 165° 3 часа) показало, что с увеличением концентрации кислорода в зоне реакции повышается степень превращения исходных спиртов и снижается относительный выход кетонов — доля кетонов в продуктах окисления спиртов (табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации кислорода в окисляющем газе на степень превращения и состав продуктов окисления высших спиртов

Концентрация кисло- рода в окисляющем га е (об.%)	Ана	лиз оксі	идата	Количество образовавшихся кислород- содержащих соединений (кетоны и кислоты)					
нцентрац да в оки е (об.%)	жислотное число	эфирное число	число карбо- нильное	MMOJIB	в том числе, мол. %				
род га.	K HC.	эфи	жар нил чис.	BCETO, MMOJI	кис- лоты	кетоны			
	Те[мпер[атура о[кисления 146°								
3,7 6,0 21,0 100,0	2,8 5,5 38,2 94,6	0,0 13,1 33,7 46,0	42,0 51,0 104,0 150,0	0,44 0,89 2,78 4,83	11,0 36,4 46,0 51,8	89,0 63,6 54,0 48,2			
1	Темп	е[рату	ра ок	исле	ния 16	5°			
3,7 6,5 21, 0	11,3 23,1 113,0	19,7 38,8 63,1	66,0 110,0 130,0	1,37 2,71 5,11	39,4 40,7 61,6	60,6 59,3 38,4			

Скорость реакции окисления, как правило, в сильной степени зависит от концентрации кислорода в окисляющем газе. Чем ниже концентрация кислорода в окисляющем газе, тем больше относительный выход кетонов (особенно при низких температурах (120—140°)). Окисление газовой смесью с высоким содержанием кислорода с целью получения кетонов нерационально, так как в этом случае образуется большое количество кислот.

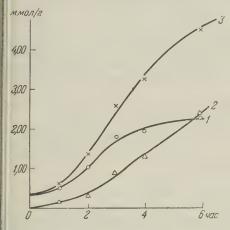
Исследование продуктов окисления спиртов при различном времены воведения реакции (температура 140° окисление воздухом), показало, что увеличением продолжительности окисления изменяется не только степень ревращения исходных спиртов, но и состав пслучающихся при этом про-

уктов (табл. 3, рис. 1).

Увеличение продолжительости окисления приводит к увеччению степени превращения сходных спиртов и снижению гносительного выхода кетонов счет повышения выхода кисот и сложных эфиров. При сом доля кетонов в продуктах еакции падает с 88 до 45 мол. %.

Полученные экспериментальые данные позволили выбрать ежим окисления спиртов, обесечивающий выход кетонов до 🕽 мол. % на превращенные пирты при степени превращеия исходных спиртов 40:— 5 мол. %. Такой режим окисения характеризуется следуюцими параметрами: температура

дельный расход последней 1000



ис. 1. Кинетика накопления кислорододержащих соединений (темп. 140°, жисление воздухом). 1 — карбонильные рединения, 2 — кислоты (свободные и вязанные), 3 — общее содержание кислородсодержащих соединений

Влияние продолжительности скисления на степень превращения и состав продуктов окисления высших спиртов

ельность час.	Ана.	лиз о ксі	ндата	Количество образовавшихся кислородсодержащих соединений (кетоны и кислоты)			
w .	тное	эфирное число	карбон ил ьное число	,a l	в том числе, мол.%		
Продолжил окисления,	кислотное число			BCEFO, MMOJE F	кис- лоты	кетоны	
1 2 3 4 6	0,6 12,0 25,0 38,2 69,0	0,0 1.9 22,7 33,7 61,2	24,8 54,3 102,0 104,0 128,0	0,10 0,86 2,32 2,79 4,25	11,5 29,0 56,8 46,0 55,0	88,5 71,0 63,2 54,0 54,0	

 65° , содержание кислорода в окисляющей газовой смеси 6.0-6.5%, л/кг.час, продолжительность окислеия 3 часа. При меньшей степени превращения исходных спиртов может быть получен более высокий выход кетонов.

> Изучение процесса окисления спиртов в присутствии различных добавок (соли металлов переменной валентности) показало, что их действие на процесс окисления спиртов по своему характеру аналогично действию их на процесс окисления углеводородов. Например, введение солей марганца в зону реакции приводит к значительному увеличению выхода кислот. Изученные нами добавки (соли Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Cu, Sn) оказывают влияние на скорость окисления спиртов. Однако ни одна из них не проявляет избирательного действия на реакцию окисления спиртов до кетонов.

> Введение в зону реакции пентакарбонила железа приводит к резкому торможению процесса окисления, что указывает на радикальный характер изучаемой реакции.

В изученных нами условиях вторичные спирты окисляются в кетоны со начительной скоростью. Это является экспериментальным подтверждением гого, что образующиеся при жидкофазном окислении углеводородов вторичтые спирты могут подвергаться дальнейшим окислительным превращениям, авая карбонильные соединения, которые в свою очередь могут окисляться кислоты. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований то влиянию борной кислоты и борного ангидрида на процесс жидкофазного кисления парафиновых углеводородов (8).

Наличие сложных эфиров в продуктах окисления спиртов указывает на возможность протекания реакции этерификации исходных спиртов образующимися в ходе окисления кислотами. Изложенный выше цикл окислительных превращений вторичных спиртов может быть представлен схемой:



Кривая накопления карбонильных соединений (рис. 1) показывает, что по достижении определенной концентрации кетонов в зоне реакции дальнейшего их накопления не происходит. При этом, по-видимому, в реакционной зоне устанавливается динамическое равновесие, при котором скорость дальнейшего превращения кетонов становится равной скорости их образования.

С целью выделения карбонильных соединений, образующихся при окислении вторичных спиртов, оксидат был подвергнут омылению $0.5\ N$ водным раствором щелочи. Раствор солей жирных кислот был отделен от масляного слоя и экстрагирован эфиром. После отгонки эфира полученный продукт, состоящий из смеси карбонильных соединений и спиртов, разделялся боратным методом. Спирты, содержащиеся в указаном выше продукте, этерифицировались борной кислотой; полученные борнокислые эфиры спиртов отделялись от карбонильных соединений путем отгонки последних в вакууме. Дистиллат, являющийся смесью кетонов (реакция на альдегиды с фуксинсернистой кислотой была отрицательной), представлял собой лимонножелтую жидкость, характеризующуюся следующими показателями: карбонильное число 200.0; кислотное и гидроксильное числа равны 0, эфирное число 4.2; d_{20}^{20} 0.8420; n_{20}^{20} 1.4441; т. заст. $+10.4^{\circ}$.

В итоге работы показано, что методом жидкофазного окисления вторичных спиртов могут быть получены высшие кетоны. Найдены условия направленного окисления высших вторичных спиртов в кетоны, обеспечивающие выход последних около 60 мол. % на превращенные спирты (при степени превращения 40—45 мол. %).

Высшие кетоны могут быть так же получены путем дегидрирования вторичных спиртов на соответствующих катализаторах. Экспериментальные данные по этому вопросу будут опубликованы нами в ближайшее время.

Институт нефтехимического синтеза Академии наук СССР Поступило 16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ² Л. С. Вартанян, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 30, 862 (1956). ³ В. К. Цысковский, Журн. прикл. хим., 31, 440 (1958). ⁴ Н. К. Маньковская, Т. В. Тютюнникова, Маслобойная и жировая пром., № 5, 15, (1952). ⁵ А. Н. Башкиров, Хим. наука и пром., 1, 273 (1956). ⁶ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, М.— Л., 1949. ⁷ А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, К. М. Сокова, Т. П. Андреева, ДАН, 118, 149 (1958). ⁸ А. Н. Башкиров, В. В. Камзолкин, М. Мартынес, Тр. Инст. нефти АН СССР, 12, 425 (1958).

ХИМИЯ

В. Р. ЛОНГВОРТ, П. Г. ПЛЕШ и П. П. РУТЕРФОРД

МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГАЛОИДОМЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 14 IV 1959)

По вопросу о катионной полимеризации олефинов под влиянием галоидоеталлов до последнего времени существовали две различные точки зрения. То первой теории, предложенной Гунтером и Йохе (1), катализ протекает результате образования поляризованного комплекса галоидометалла с олеином:

$$\mathrm{PX}_n + \overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}{\overset{\mathsf{I}}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}}{\overset{\mathsf{I}}}{\overset{\mathsf{$$

ричем образованный таким путем карбониевый ион инициирует цепную еакцию.

Впоследствии было замечено, что в растворителях с низкой диэлектриеской постоянной (углеводороды и тетрахлорметан) добавки одного галоиометалла сами по себе не могут вызвать ни полимеризации (²), ни алкилиования (³), ни изомеризаций (⁴), а необходимо третье вещество, называемое окатализатором. Самым обыкновенным и на самом деле вездесущим сокатаизатором является вода; как сокатализаторы действуют также спирты (⁵), грганические кислоты (⁵, 6) и нитросоединения (7). Каталитические свойства саждого из них можно приписать действию комплексной протонной кислоты •X_nA-H⁺:

$$\mathrm{PX}_n + \mathrm{AH} \to \mathrm{PX}_n \mathrm{A}^-\mathrm{H}^+.$$

Карбониевый ион образуется в результате перемещения протона от комглексной кислоты к олефину:

$$\mathrm{PX}_{n}\mathrm{A}^{-}\mathrm{H}^{+}+\mathrm{M}\rightarrow\mathrm{PX}_{n}\mathrm{A}^{-}\mathrm{H}\mathrm{M}^{+}.$$

Карбониевый ион инициирует полимеризацию, и растущий конец полимера состоит из ионной пары. Менее ясным было положение с реакциями галоидалкильных растворителях. Ранние исследования привели к предположению, что в этих реакциях добавка воды не производит почти никасого эффекта. Это позволило Пепперу (8) предположить, что самый галоидлкильный растворитель действует как сокатализатор:

$$\begin{split} \mathrm{PX}_n + \mathrm{RX} &\to \mathrm{R}^+ \mathrm{PX}_{n+1}^- \\ \mathrm{R}^+ \mathrm{PX}_{n+1}^- + \mathrm{M} &\to \mathrm{RM}^+ \mathrm{PX}_{n+1}^- \end{split}$$

Опыты, проведенные одним из нас, по-видимому, подтверждали это по этношению к некоторым галоидалкилам и к тому же показали, что, по крайней мере, в системе стирол — ${\rm TiCl_4-(CH_2Cl)_2}$, добавка воды ускоряет реакцию (9). Дополнительные и гораздо более убедительные доказательства сокаталитическом действии некоторых галоидалкилов были даны Калклофом и Дентоном. Они показали, что по отношению к системе стирол — ${\rm SnCl_4}$, ${\rm (CH_2Cl)_2}$ и трет.- ${\rm C_4H_9Cl}$ действуют как сокатализаторы, но только в растворителях с диэлектрической постоянной около семи или больше (10).

97

До публикации работ Калклофа и Дентона теория непосредственного инициирования, предложенная Гунтером и Йохе, была снова выдвинута Гантмахером и Медведевым, которые, однако, ограничили ее растворителями с умеренно высокой диэлектрической постоянной (11). Они утверждали, что в таких растворителях не нужно ни протонного, ни галоидалкильного сокатализатора. В результате исследований Калклофа и Дентона это заключение кажется крайне невероятным, хотя оно не опровергается вполне.

Важно отдать себе отчет в том, что в одной и той же системе могут сосуществовать несколько типов инициирования: даже если бы в некоторых системах сокаталитическое действие галоидалкилов было доказано, это не исключало бы возможности совместного непосредственного инициирования по механизму, предложенному Гунтером и Йохе, Гантмахером и Медведевым.

Однако наши исследования представляют теперь недвусмысленные до-казательства того, что теория Гунтера и Йохе в модификации Гантмахера и Медведева неосновательна по отношению к системе $\mathrm{CH_2Cl_2} - \mathrm{TiCl_4} - \mathrm{H_2O}$ со стиролом или изобутиленом. Мы разработали аппаратуру, в которой количество остаточной воды в исходной навеске реакционной смеси (каждая по 100 мл) может быть снижено до 10^{-5} г-молей (12). Применяя $\mathrm{CH_2Cl_2}$ как растворитель и $\mathrm{TiCl_4}$ как катализатор, мы нашли, что изобутилен претерпевает полимеризацию до степени, строго пропорциональной количеству наличной воды, — до известной концентрации воды, при которой достигается стопроцентная глубина полимеризации. При данной концентрации воды глубина увеличивается с понижением температуры. В случае прекращения полимеризации из-за недостатка воды возможно снова инициировать ее добавками воды, но не добавками $\mathrm{TiCl_4}$. Стирол же реагирует совсем иначе: как бы мала ни была концентрация воды, реакция всегда продолжается до стопроцентной глубины.

Таким образом, наши опыты с изобутиленом показали, что по отношению к этому мономеру теория Гантмахера и Медведева неприменима. Они также показали, что по отношению к изобутилену $\mathrm{CH_2Cl_2}$ не является сокатализатором с $\mathrm{TiCl_4}$. Однако еще казалось возможным, что полимеризация стирола при наименьшей возможной концентрации воды объясняется не наличием остаточной воды, а сокаталитическим действием растворителя или непосредственным инициированием по механизму Гантмахера и Медведева. Но так как мы установили, что молекулярный вес не зависит ни от концентрации воды, ни от концентрации $\mathrm{TiCl_4}$ и скорость полимеризации при малой концентрации воды не зависит от концентрации

TiCl₄ эти альтернативы казались маловероятными.

Мы окончательно решили этот вопрос следующим образом: в ряде опытов при обстоятельствах крайней сухости проводилась полимеризация изобутилена с TiCl₄. При этом лишь незначительная часть изобутилена претерпевала полимеризацию, причем остаточная вода была поглощена и реакция прекратилась. После того как был добавлен сухой стирол, последовала дальнейшая слабая реакция, которая прекратилась через несколько секунд. Эта реакция, по-видимому, произошла в результате наличия незначительного количества воды в стироле. Когда стало несомненным, что полимеризация прекратилась, мы добавили к системе воду в количестве, достаточном для того, чтобы довести реакцию до стопроцентной глубины. При этом произошла быстрая полимеризация, по окончании которой получилась полная сополимеризация стирола с изобутиленом. Некоторые типичные результаты приведены в табл. 1. Они дают неоспоримые доказательства того, что в растворителе CH₂Cl₂ ни изобутилен, ни стирол не могут полимеризоваться с одним TiCl₄, и что поэтому, по крайней мере в этой системе, растворитель не действует как сокатализатор, и непосредственного инициирования под влиянием одного ТіСІ4, постулированного Гантмахером и Медведевым. не происходит.

∵емпе- *атура, °С	Концентрация TiCl ₄ , мол/л	Концентрация изобутилена, мол/л	Глубина поли- меризации, %	Концентрация стирола, мол/л	Глубина поли- меризации, %	Глубина поли- меризации при добавках воды, %
-14,3 $-29,1$	0,00220	0,0893	6,4	0,0685	8,5	85,0
	0,00225	0,0912	15,5	0,0560	15,1	69,4

Примечания. 1) Глубина полимеризации определялась в процентах по отношению «оличеству граммолекул обоих добавленных мономеров. 2) Время между началом полиризации изобутилена и добавлением стирола около 3 мин., между добавлением шрола и добавлением воды — около 5 мин.

Кинетические доводы, приведенные этими авторами в пользу своей сории, не имеют решающего значения. Положенное ими в основу предпоэжение об «устойчивом состоянии» далеко не всегда является действительым по отношению к катионным полимеризациям. Самостоятельных докавтельств существования различных типов инициирования ими не дано. е вдаваясь в подробные обсуждения, мы хотели бы указать только на то, то при одинаковых обстоятельствах (CH₂Cl₂ — TiCl₄ — H₂O₄ — темпеатура от —30 до —95°) начальная скорость полимеризации изобутилена ропорциональна концентрации мономера, между тем как начальная скоость полимеризации стирола пропорциональна квадрату концентрации эномера, поэтому один и тот же механизм не может действовать в реакциях обоими мономерами (13). Кроме того, в той самой системе, в которой меанизм Гантмахера и Медведева мог казаться нам более вероятным (т. е. тирол — $SnCl_4$ — нитробензол), оказывается, что начальная скорость олимеризации пропорциональна концентрации мономера, а не ее квадату, как предсказали Гантмахер и Медведев, и что, кроме рго, она зависит от наличия воды. Подробное изложение наших данных удет скоро опубликовано в другом месте. Мы выражаем благодарность Каадской Полимер-корпорации и «Эссо»—исследовательской корпорации за редоставление средств, которые сделали возможным выполнение этой аботы, и г. Форсайту за его перевод доклада на русский язык.

Отдел химии Норт-Стаффордширского университетского колледжа Кил. Стаффордшир, Англия

Поступило 13 IV 1959

цитированная литература

¹ W. H. Hunter, R. V. Yohe, J. Am. Chem. Soc., 55, 1248 (1933). P. H. Plesch, M. Polanyi, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1947, p. 257; G. Evans, G. W. Meadows, Trans. Farad. Soc., 46, 327 (1950); Cationic Polyberisation and Related Complexes. Ed. P. H. Plesch, Heffer and Sons, Cambridge, 1953; P. Clark, p. 99; D. S. Brackman, P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1952, p. 2188; 958, p. 3563. L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 67, 1778 (1945). H. Piess, R. C. Wakher, J. Am. Chem. Soc., 68, 595 (1946); H. S. Bloch, H. Pines, Schmerling, J. Am. Chem. Soc., 68, 595 (1946); O. Grummittelal, J. Am. Chem. Soc., 67, 910 (1945). Am. Chem. Soc., 68, 153 (1946); O. Grummittelal, J. Am. Chem. Soc., 67, 910 (1945). Am. Chem. Soc., 68, 153 (1946); O. Grummittelal, J. Am. Chem. Soc., 1950, p. 543. Cationic Polymerisation and Related Complexes, Ed. P. H. Plesch, 1953, K. E. Russell p. 114. D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., 45, 404 (1949). P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1953, p. 1653. R. O. Colclough, S. Dainton, Trans. Farad. Soc., 54, 886 (1958). R. A. P. Fahtmaxep, C. Mehre, and Ind. (London) (Bigneral). R. H. Biddulph, W. R. Longworth, H. Plesch, P. P. Rutherford, Meждународная конференция по макромолетулам, Висбаден, 1959 (Bigneral).

А. Р. ГАНТМАХЕР, академик С. С. МЕДВЕДЕВ и Е. Б. ЛЮДВИГ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Механизм инициирования карбониевой полимеризации в присутствии галогенидов металлов исследовался многими авторами. В настоящее время существуют 2 различные трактовки механизма образования первичного карбониевого иона в этих процессах. Согласно одной из них, катионная полимеризация в присутствии галогенидов металлов не может протекать без добавок различных сокатализаторов, согласно второй — катионная полимеризация в определенных условиях может протекать и без добавок сокатализатора. При этом вопрос о природе добавок сокатализатора с развитием работ в этой области претерпел значительную эволюцию.

Плеш, Скипер, Поляни, Эванс, Мидов $(^1,^2,^3)$, изучавшие катионную полимеризацию изобутилена в жидкости и в растворе гексана с катализаторами $TiCl_4$, BF_3 , установили, что полимеризация не имеет места без нали-

чия протонсодержащих добавок.

На основании полученных результатов было сделано заключение, что инициаторами катионной полимеризации всегда являются протонсодержащие кислоты типа $\mathrm{HB}\cdot\mathrm{PX}_n$ (HB — сокатализатор, PX_n — галогенид металла). Эти опыты были поставлены в условиях низких температур в средах с низкой диэлектрической постоянной. Однако полученные нами результаты по полимеризации изопрена и стирола в присутствии SnCl_4 показали, что с повышением температуры и диэлектрической постоянной среды катионная полимеризация может протекать и без добавок сокатализатора (4).

Установленная нами возможность протекания полимеризации в растворителях: галоидалкилах, дихлорэтане без добавок протонсодержащего со катализатора (7, 8, 11) — была в дальнейшем подтверждена работами Плеша (5), Кальклофа и Дейнтона (6). Однако эти авторы, исходя из того, что процесс катионной полимеризации должен протекать только при участии сокатализатора, считают, что в этом случае роль сокатализатора выполняет

растворитель, согласно следующей схеме:

$$\begin{split} \text{RX} + \text{PX}_n &\rightarrow \text{RX} \cdot \text{PX}_n \\ \text{RX} \cdot \text{PX}_n + \text{M} &\rightarrow \text{R}^{\dagger} \text{M} \cdot \bar{\text{PX}}_{n+1} \text{ (инициирование)} \\ \text{R}^{\dagger} \text{M} \cdot \bar{\text{PX}}_{n+1} + \text{M} &\rightarrow \text{R}^{\dagger} \text{M}_2 \cdot \bar{\text{PX}}_{n+1} \text{ (рост)} \\ \text{R}^{\dagger} \text{M}_m \cdot \bar{\text{PX}}_{n+1} &\rightarrow \text{RM}_m \text{X} + \text{PX}_n \text{ (обрыв)} \end{split}$$

где RX — галоидалкил, M — мономер, PX_n — галогенид металла.

Из этой схемы следует, что реакция обрыва цепей в таких растворителях как хлористый этил и дихлорэтан с катализаторами $TiCl_4$, $SnCl_4$ не должна зависеть от того, проводится ли процесс в присутствии HCl или без него, так как карбониевый ион в том или другом случае находится в поле одного и того же противоиона.

Это противоречит результатам наших исследований, в которых было показано, что добавки HCl снижают молекулярный вес полимеров, образо-100 вшихся при проведении полимеризации в галоидалкильных и других створителях (7). При этом влияние оказывают только те молекулы HCl,

торые связаны с катализаторами.

Эти данные, а также результаты, полученные нами по кинетике раздельтй и совместной полимеризации различных мономеров (8,9,10,11), привели к заключению, что в галоидалкильных растворителях катионная померизация может протекать непосредственно под влиянием апротонных слот без участия соединений со специфической функцией сокатализатора.

В одной из последних работ Лонгворт, Плеш и Рутерфорд (12) при исслевании полимеризации изобутилена и стирола в дихлорметане с TiCl₄ прили к заключению, что в этих системах полимеризация протекает только в

исутствии добавки воды.

Однако, как указывают эти авторы, в предыдущей работе Плеша (5), гакже в работе Кальклофа и Дейнтона (6), было показано, что в дихлоране полимеризация стирола с галогенидами металлов может протекать без добавок протонсодержащих сокатализаторов. При этом Лонгворт, леш и Рутерфорд (12) считают, что данные по кинетике полимеризации в их системах не опровергают возможности протекания в них инициироватя без участия сокатализатора, так как даже если бы в некоторых ситемах сокаталитическое действие растворителя было доказано, это не ключает возможности одновременного протекания инициирования путем аимодействия мономера с катализатором без участия сокатализатора.

Реакция инициирования в системе мономер — катализатор, по-видимо
у, протекает через образование π-комплекса катализатора с мономером.

сходя из акцепторно-донорных свойств молекул катализатора и мономера,

также на основании данных, полученных нами по кинетике совместной

"лимеризации (10, 11), мы предполагаем, что в растворе мономера катализа
гр находится в виде его комплекса с мономером. Реакция инициирования

уществляется при взаимодействии этого комплекса с мономером (8, 13):

$$PX_n \cdot M + M \rightarrow P\overline{X}_n - M_2$$
.

налогичная точка зрения на механизм инициирования без добавок сокализатора представлена в работах Окамура и Хигашимура (14).

Образование π -комплексов ненасыщенных соединений с четыреххлориым оловом на примере циклогексена недавно было доказано Терениным, лилимоновым и Быстровым методом инфракрасной спектроскопии (15).

Было установлено, что частота двойной связи в циклогексене при взаиодействии его π -электронов со $SnCl_4$ снижается приблизительно на

5—125 см⁻¹.

Наличие π -комплексов ненасыщенных соединений со SnCl₄ следует также данных, полученных нами при исследовании кинетики совместной полиризации стирола в присутствии малых добавок более активных мономерь — α -метилстирола и изобутилена (11).

Было показано, что небольшие добавки α-метилстирола или изобутилена — 0,02 молярной доли к стиролу) резко увеличивают скорость иницииро-

ания полимеризации в хлористом этиле с катализатором SnCl₄.

Эти данные указывают на наличие избирательного комплексообразования элее активных мономеров α-метилстирола и изобутилена с катализатором, то обусловливает резкое возрастание скорости инициирования в этих ситемах.

Было установлено (11), что эти эффекты тормозятся добавками 12 O и 12 Cl, которые сами образуют прочные комплексы с 13 Spазование 13 -комплексов мономеров с катализатором в этих условиях не

меет места.

Следует отметить, что некоторые авторы при исследовании катионной олимеризации стирола с $SnCl_4$ в различных полярных растворителях 16 , 7 , 14 , 6) наблюдали индукционные периоды, в течение которых катионая полимеризация не имела места.

Окамура (14) и сотрудники считают, что наблюдавшаяся ими обратная пропорциональность между величиной периода индукции и концентрациями катализатора и мономера обусловлена пониженной скоростью образования комплексов мономер — катализатор в малополярных растворителях.

В пользу такой трактовки говорят и наши данные, согласно которым индукционный период при полимеризации α -метилстирола в CCl₄ с SnCl₄ практически отсутствует (концентрация α -метилстирола 2,5 мол/л, SnCl₄ 0,006 мол/л, температура 0°C), в то время как стирол в тех же условиях по-

лимеризуется со значительным индукционным периодом.

Эти данные также указывают на то, что α -метилстирол является лучшим комплексообразователем с SnCl₄, чем стирол, вследствие чего даже в неполярном растворителе образование комплексов SnCl₄ с α -метилстиролом протекает со значительной скоростью.

Из приведенных результатов следует, что скорость образования комплексов катализатора с мономером существенно зависит от полярности

среды.

Интересно отметить, что роль различных добавок как сокатализаторов

также резко зависит от полярных свойств среды.

Нами было показано, что добавки HCl, повышающие скорость полимеризации стирола в хлористом этиле с катализатором SnCl₄, снижают скорость полимеризации при проведении полимеризации с тем же катализатором

в менее полярном циклогексане.

Из данных Кальклофа и Дейнтона (6) следует, что трет.-бутилхлорид, резко ускоряющий полимеризацию стирола с катализатором SnCl₄ в нитробензоле (где без добавок сокатализатора полимеризация протекает с ничтожной скоростью), не является сокатализатором при полимеризации стирола в CCl₄. Следовательно, данные о том, что определенная добавка является сокатализатором в данном растворителе (например, нитробензоле), не являются доказательством ее сокаталитического действия в любом другом растворителе.

Весьма вероятно, что роль сокатализаторов в неполярных растворителях заключается не только в образовании комплексов с катализатором, которые ускоряют полимеризацию, но также и в том, что они могут способствовать образованию ионной пары путем сольватации комплекса мономер — катализатор. При этом сольватирующую роль могут выполнять как сами

добавки, так и их комплексы с катализатором.

Возможно, что это является одной из причин ускоряющего действия добовок, а также отмеченной выше избирательности сокатализаторов в неполярных растворителях. Однако эти предположения требуют дальнейшей экспериментальной проверки.

Лонгворт, Плеш и Рутерфорд (12) считают, что система стирол — нитробензол — $SnCl_4$ особенно благоприятна для протекания полимеризации без

добавок сокатализатора.

Отсутствие полимеризации стирола в этой системе, так же как и зависимость начальной скорости от первой степени концентрации стирола в присутствии сокатализатора (6), согласно мнению этих авторов, является опровержением представлений о возможности протекания полимеризации с галогенидами металлов без добавок сокатализатора.

Однако в нитробензоле растворитель сам может образовывать комплексы с $SnCl_4^*$, неактивные при полимеризации стирола, вследствие чего комплексообразование стирола с катализатором тут практически не имеет

места.

Более активные комплексообразователи — вода и трет.-бутилхлорид (6) — вытесняют растворитель из его комплексов с катализатором и образуют комплексы с $SnCl_4$, активные в инициировании полимеризации.

^{*} Способность нитросоединений к образованию комплексов с SnCl₄ следует из данных Pacyenna (17).

При наличии сокатализатора в относительно полярном растворителе— нитробензоле, в согласии с механизмом, предложенным Кальклофом и Дейнтоном (6), скорость полимеризации должна быть пропорциональна концентрации мономера в первой степени, так как тут образование ионной

пары может протекать без участия мономера.

Таким образом, то обстоятельство, что в некоторых системах полимеризация не протекает без добавок сокатализатора, обусловлено специфичными особенностями этих систем и является одним из частных случаев проявления комплексной природы процесса инициирования в присутствии галогенидов металлов, ведущего к возникновению карбониевого иона и развитию катионной полимеризации.

Поступило 20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ УЛИТЕРАТУРА

¹ P. H. Plesch, M. Polany, H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1947, 257, ² A. G. Evans, G. W. Meadows, Trans. Farad. Soc., 46, 327 (1950). ³ P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1950, 543. ⁴ A. P. Гантмахер, С. С. Медведев, Т. Э. Липатова, ДАН, 86, 1109 (1952). ⁵ P. H. Plesch, J. Chem. Soc., 1953. 1653, 1659, 1663. ⁶ R. O. Colclough, E. S. Dainton, Trans. Farad. Soc., 54, 886 (1958). ⁷ A. P. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 25, 1328 (1951), ⁸ A. P. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 23, 516 (1949). ⁹ A. P. Гантмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 26, 175 (1952). ¹⁰ Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 100, 925 (1955). ¹¹ Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 119, 90 (1958). ¹² Б. П. Лонгворт, П. Г. Плеш, П. П. Рутерфорд, ДАН, 119, 90 (1958). ¹³ А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 116, 1031 (1956). ¹⁴ S. Окатига, Т. Нідазснітига, J. Роl. Sci., 21, 289 (1956). ¹⁵ А. Теренин, В. Филимонов, Д. Быстров, Оптика и спектроскопия, 3, 480 (1957). ¹⁶ G. Williams, J. Chem. Soc., ¹ 1938, 1046. ¹⁷ К. Е. Russell, Cationic polymerisation and related complexes, N. Y., 1953, p. 114.

ХИМИЯ

н. А. ИЗМАЙЛОВ

ЕДИНАЯ ШКАЛА КИСЛОТНОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 II 1959)

При оценке кислотности неводных растворов возникает необходимость сравнения кислотности растворов в одном и том же неводном раствори-

теле и в различных растворителях.

Определение относительной кислотности в пределах одного неводного растворителя не отличается принципиально от определения рН в водных растворах. Величина рНр в неводных растворах определяется отрицательным логарифмом активности ионов лиония МН+ данного растворителя:

$$pH_{p} = -\lg a_{MH^{+}}^{*} = -\lg m_{MH^{+}} \gamma_{MH^{+}}^{*}$$
 (1)

В этом уравнении активность $a_{
m MH^+}^*$ и концентрационный коэффициент активности $\gamma_{MH^+}^*$ отнесены к бесконечно разбавленному раствору в данном неводном растворителе. В связи с различными ионными произведениями протяженность шкал рНр в неводных растворителях различна (см. рис. 1), и мы отмечаем специфическую шкалу кислотности в неводных растворах индексом р pH_p, который указывает на pH нейтрального раствора.

Измерения величины рН в неводных растворах могут быть произведены так же, как в воде, но против стандартного раствора с известным pH_p в том же неводном растворителе. Стандартизацию шкал pH_p в неводных и смешанных растворах возможно основывать на концентрационных

коэффициентах активности γ^* ионов хлористого водорода (2). Сравнение кислотности в различных растворителях, другими словами, приведение шкал рНр к единому началу отсчета, отличается принципиально от сравнения кислотности в пределах одного растворителя, так как в этом случае приходится сравнивать между собой кислотность, созданную различными ионами лиония. Принципиально, как было показано еще Бренстедом (3), единая кислотность растворов однозначно определяется активностью протонов в растворе. Для оценки единой кислотности следует не только определить активность (концентрацию) ионов лиония, но и установить относительную активность протонов в различных ионах лиония. При этом, как было показано нами, в качестве единого стандартного состояния удобно выбрать активность протонов в бесконечно разбавленном водном растворе. Таким образом:

$$pA = -\lg a_{H^+} = -\lg a_{MH^+}^* - \lg \gamma_{OH^+} = pH_p - \lg \gamma_{OH^+}.$$
 (2)

В этом выражении a_{H^+} — активность и γ_{OH^+} — единый нулевой коэффициент активности протонов, отнесенные к бесконечно разбавленному водному раствору в качестве стандартного состояния. Величина коэффициента активности үон+ определяется изменением энергии (изобарного потенциала) протонов при их переносе из бесконечно разбавленного неводного раствора в бесконечно разбавленный водный раствор. Эта энергия определяется разностью в химических энергиях сольватации $A_{x_{\mathbf{H}+}}$ протонов в воде и в неводном растворителе.

$$\lg \gamma_{\text{OH+}} = \frac{A_{x_{\text{H+H}_2\text{O}}} - A_{x_{\text{H+M}}}}{2.3 \, RT} = \frac{\Delta A_{x_{\text{MH+}}}}{2.3 \, RT} \,. \tag{3}$$

В связи с тем, что данные о величинах γ_{OH^+} до последнего времени этсутствовали, был сделан ряд недостаточно надежных предложений (4) для оценки кислотности неводных растворов, минуя решение вопроса о зеличине $\Delta A_{x_{\mathrm{H}+}}$ протонов. Гамметом была предложена функция H_{0} ,

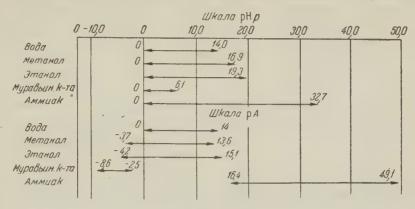


Рис. 1. Сопоставление шкал кислотности pH_p и pA

Шварценбахом (6) — функция $H_{(-)}$. Однако легко показать, что обе эти функции в действительности не передают единой кислотности, так как они осложнены едиными нулевыми коэффициентами активности ионов и молекул индикаторов

$$\begin{split} H_0 &= \lg a_{\mathrm{H}^+} + \lg \frac{\gamma_{\mathrm{OBH}^+}}{\gamma_{\mathrm{OB}}}; \\ H_{(-)} &= \lg a_{\mathrm{H}^+} + \lg \frac{\gamma_{\mathrm{OHA}}}{\gamma_{\mathrm{OA}^-}}. \end{split}$$

В. А. Плесков (7) для создания единой шкалы кислотности предложил принять неизменным потенциал рубидиевого электрода во всех растворителях и оценивать изменение кислотности по изменению потенциала водородного электрода, измеренного в цепи с рубидиевым электродом.

Штрелов сделал попытку уточнить предложение Плескова (8). Для этого он рассчитал на основании уравнения Борна (9) измерение энергии иона рубидия при переносе его из водного раствора в неводный. Метод расчета и полученные им величины изменения кислотности мало надежны.

Мы предложили для оценки относительного положения шкал р ${
m H}_{
m p}$ воспользоваться едиными нулевыми коэффициентами активности хлористого водорода (1). Это предложение базировалось на практическом постоянстве величин γ_0^\pm сильных кислот, которое указывало, что величина $\lg \gamma_0^\pm$ кислот обязана в первую очередь изменению энергии сольватации протонов.

В настоящее время в связи с установлением нами химических энергий сольватации ионов, в том числе и протона, в различных растворителях (10) стало возможным найти изменение энергии протона при его переходе из неводного раствора в воду и, следовательно, определить величины lg 70, а вместе с тем и единую кислотность неводных растворов р $A.\ \mathrm{B}$ табл. 1мы приводим величины lg үон+ для метанола, этанола, аммиака и муравьиной кислоты, вычисленные по уравнению (³).

Как было показано нами ранее,

$$\lg \gamma_{\text{OH}^+} \approx 2 \lg \gamma_{\text{O}}^{\text{och}} + \lg \gamma_{\text{O}}^{\text{sh}}. \tag{5}$$

 $\lg \gamma_{
m OH^+} pprox 2 \lg \gamma_{
m O}^{
m och} + \lg \gamma_{
m O}^{
m Ball}$ Величина $2 \lg \gamma_{
m O}^{
m och} = \lg K_r + \lg rac{a_{
m H_2O}^*}{a_{
m M}^*}$ определяется изменением

ности растворителя. В последнем выражении K_r — константа обмена про-

тонов между ионами лиония и ионами гидроксония $K_r = \frac{a_{\rm M}^* a_{{\rm H}_2{\rm O}^+}^*}{a_{{\rm H}_2{\rm O}^a{\rm MH}^+}}.$

						Растворители					
					N	VH ₃	H ₂ O	CH3OH	C ₂ H ₅ OH	НСООН	
$\Delta A_{x_{H+}} = A_{x_{H}+H_2O} - A_{x_{H+M}}$				_	-23,0	0	5,0	6,0	12,0		
		lg YOH-	-		_	-16,6	0	3,5	4,3	8,6	
lg Y	$lg \gamma_{OH+} = 2 lg \gamma_{O}^{OCH} + lg \gamma_{O}^{9\pi}$				-	0	3,1	4,1	m		
-	NH ₃	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	H-C₄H ₉ OH	u-C ₄ H ₉ OH	и-С _в Н ₁₁ ОН	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	нсоон	
							<u> </u>	<u> </u>			
lg γ _{OH} +	-16,6	0,0	3,3	4,2	4,2	4,7	4,5	4,45	3,1	8,6	

константа может быть определена экспериментально. Величина $\lg \gamma_0^{\text{ол}}$ представляет среднюю энергию сольватации ионов лиония и анионов кислот. На основании экспериментально полученных величин $\lg \gamma_0^{\text{осн}}$ и $\lg \gamma_0$ можно рассчитать $\lg \gamma_0^{\mathfrak{I}_{O}}$ и, наконец, величину $\lg \gamma_{OH^+}$ (1, 11). Из табл. 1 следует, что полученные таким образом lg γ_{OH+} совпадают с величинами lg үон+, полученными непосредственно по разности энергий сольватации протонов. В этой же таблице приведены величины lg γ_{OH^+} в спиртах, вычисленные таким же путем. Величины 1g γ_{OH+} в спиртах и в муравьиной кислоте положительны, и, следовательно, активность протонов в ионах лиония этих растворителей возрастает. В аммиаке $\lg \gamma_{OH^+}$ имеет отрицательное значение, и, следовательно, активность протонов в ионах аммония ниже, чем в воде.

Рассчитанные на основании данных В. В. Александрова и Н. А. Измайлова (12) по уравнению (5) $\lg \gamma_{\mathrm{OH}^+}$ в смесях этанола с водой в общем близки к величинам $\lg \gamma_{\mathrm{OH}+}$, рассчитанным Грюнвальдом (13) на основании

Таблица 2

Неводн.	lg γ _{OH} +	lg ү _{ОН+} в смесях этанола с водой			
раствори-	в смесях метанола с водой	наши данные	данные Грюнвальда		
0 20 30 40 50 60 70 80 90	0 0,14 0,22 0,32 0,43 0,52 0,74 0,95 1,45 3,3	0 0,17 0,25 0,33 0,42 0,60 0,80 1,10 2,10 4,2	0 0,08 0,12 0,15 0,25 0,42 0,65 1,15 2,65 4,7		

найденной им эмпирической зависимости силы незаряженных и катионных кислот от состава смеси (см. табл. 2).

Мы воспользовались величинами Ig үон+ для определения относительного положения шкал pH_p в единой шкале кислотности pA. Из рис. 1 следует, что величины рA растворов в этаноле располагаются в единой шкале от -4.2 до +15.1 рA, в метаноле от -3,3 до +13,5, в муравьиной кислоте от -8,6 до -2,5, в аммиаке от +16,4 до +49,1. Из рисунка следует, что самые щелочные растворы в муравьиной кисло-

те кислее самых кислых растворов в воде, что самые кислые растворы в аммиаке все же щелочнее самых щелочных водных растворов. Не следует, однако, думать, что, например, всегда растворы кислот в этаноле будут на 4,2 рA кислее соответствующих водных растворов. Величина рA растворов уксусной кислоты в этаноле мало отличается от рН ее водных растворов, это объясняется тем, что рK уксусной кислоты в этаноле на 5 порядков больше, чем в воде. Другими словами, в этаноле активность протонов в ионах этаксония значительно выше, чем в ионах гидроксония, и это обстоятельство повышает кислотность, но число ионов этаксония в этанольном растворе уксусной кислоты значительно ниже, чем в соответ-

ствующем водном растворе, и это снижает кислотность.

Для иллюстрации соотношения величин р H_{p} и рA на рис. 2 приведены данные для растворов соляной кислоты и ацетатного буфера в смесях этанола с водой. Из рисунка следует, что значение pH_p разбавленного раствора НСІ практически не изменяется при переходе от воды к спирту. Это является результатом того, что в исследуемой концентрации НСІ во всех растворителях остается сильной кислотой. Наоборот, величина рН

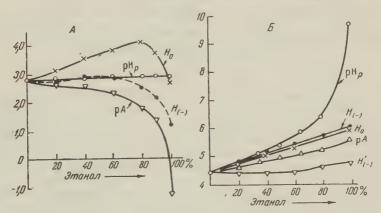


Рис. 2. Сопоставление величин pHp, pA, H_0 и $H_{(-)}$ в смесях этанола с водой: A — раствор 0,002N HCl + 0,008N NaCl; E — буферный раствор 0,02 N HAc, 0,01N NaAc, 0,0005 N NaCl; $H_{(-)}$ с 2,4-динитрофенолом, $H_{(-)}$ — с димедоном

этих растворов в соответствии (с увеличением $\lg \gamma_{\text{OH}+}$ резко падает при переходе от воды к спирту.

Совсем иначе изменяется кислотность ацетатного буфера. В связи с уменьшением силы уксусной кислоты с возрастанием содержания спирта величина рН_р сильно возрастает, а в связи с одновременным увеличением $\lg \gamma_{\mathrm{OH}+}$ величина рA изменяется мало, несколько возрастая к чистому спирту. Увеличение $\lg \gamma_{\text{OH}+}$ и [уменьшение $\lg K_{\text{дис}}$ взаимно компенсиру-

На этом же рисунке приведены функции кислотности H_0 и $H_{(-)}$ этих растворов: как видно, они не характеризуют истинной кислотности неводных растворов и занимают промежуточное положение между величинами pH_p и pA.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступило 27 II 1959

цитированная литература

1 Н. А. Измайлов, ЖФХ, 23, 639, 647 (1949); Н. А. Измайлов, В. Д. Безуглый, Рефераты докл. на совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1949.
2 Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара, ЖФХ, 20, 169 (1946); Н. А. Измайлов, В. В. Александров, ЖФХ, 31, 2619 (1957); Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Е. Ф. Иванова, Тр. хим. фак. и Н.- и. инст. хим. Харьковск. гос. унив., 18, 5 (1957); Т. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952. 3 N. Вгопsted, Zs. phys. Chem., Abt. А, 169, 52 (1934).
4 L. L. Michaelis, M. Mizutani, Biochem. Zs., 147, 7 (1924); N. F. Hall, J. В. Сопапt, J. Am. Chem. Soc., 49, 3047 (1927). 5 L. P. Hammet, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2666 (1932); L. P. Hammet, Chem. Rev., 13, 61 (1933). К. G. Bates, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 38, 699 (1958). В. А. Плесков, Усп. хим., 16, 254 (1947). 8 H. Strelow, Zs. Elektrochem., 56, 827 (1952). М. Вогп, Zs. Phys., 1, 45 (1920); W. M. Latimer, K. S. Pitzer, C. M. Slansky, J. chem. Phys., 7, 108 (1939). 10 H. A. Измайлов, ДАН, 126, № 5 (1959). 11 H. А. Измайлов, Тр. Н.-и. инст. хим. Харьковск. гос. унив., 10, 5 (1938). 12 В. В. Александров, Н. А. Измайлов, ЖФХ, 32, 404 (1958). 13 В. Gutlezahl, Е. Grünwald, J. Am. Chem. Soc., 75, 865 (1953). ¹ Н. А. Измайлов, ЖФХ, 23, 639, 647 (1949); Н. А. Измайлов, В. Д. Бе-

ХИМИЯ

т. а. кудрявцева, н. м. чирков и н. к. кочетков КИНЕТИКА РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРА В ФЕНИЛ-В-ХЛОРВИНИЛКЕТОНЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 9 III 1959)

В то время как механизму реакции нуклеофильного замещения атома галоида у насыщенного углеродного атома посвящена обширная литература, данные о реакции нуклеофильного замещения галоида у ненасыщенного углеродного атома весьма скудны. Как хорошо известно, атом галоида, стоящий у углерода, несущего двойную связь в соединениях типа хлорвинила, весьма инертен в реакциях замещения. Однако в том случае, когда по другую сторону двойной связи находится какая-либо электрофильная группировка (СО, СООН, СООК и т. п.), атом галоида приобретает высокую подвижность и легко вступает в реакцию нуклеофильного замещения.

Указанные факты хорошо известны на примере замещения в β -хлоркротоновых кислотах и их производных (1) и особенно широко были исследованы на примере β -хлорвинилкетонов (2). Резкое усиление подвижности атома галоида в этих случаях объясняется повышением электрофильности β -углеродного атома, облегчающим нуклеофильную атаку:

Однако имеющиеся до сих пор данные имели чисто качественный характер, что не позволяло провести сравнения подвижности галоида как в зависимости от природы активирующих групп (CO, COOH, COOR и т. д.), так и в зависимссти от природы атакующего нуклеофильного реагента. Для выяснения указанных вопросов необходимо было иметь кинетические данные.

Недавно в нашей лаборатории была изучена кинетика реакции нуклеофильного замещения атома хлора в солях (3) и в эфирах стереоизомерных 3-хлоркротоновых кислот и было показано, что это простые, необратимые бимолекулярные реакции. В продолжение этих исследований, существенных для понимания механизма реакций нуклеофильного замещения у непредельного атома углерода, нами изучена кинетика замещения атома хлора в фенил-β-хлорвинилкетоне, который, как было доказано, является трансизомером (4), на этоксигруппу при взаимодействии его с этилатом натрия в спиртовом растворе. Эта реакция идет значительно быстрее, чем соответствующая реакция β-хлоркротоновых кислот, и приводит к получению β-кетоацеталей.

Необходимый для исследования β -хлорвинилкетон готовился по разработанному ранее методу (5) и тщательно очищался перегонкой. Кинетика его реакции с этилатом в спирте изучалась в пределах температур от — 5 до — 30 °. Колбы с реагирующей смесью помещались в ультратермостат, сохраняющий температуру с точностью 0 ,1°. В качестве термостатирующей жидкости применялся метиловый спирт. К термостату присоединялась холодильная камера, заполнявшаяся твердой углекислотой. 0 ,1 N раствор фенил- 0 -хлорвинилкетона в абсолютном эфире (1 мл) разбавлялся абсолютным этиловым спиртом, охлаждался в термостате до температуры опыта, после чего к нему

добавлялся охлажденный до той же температуры спиртовой раствор этилата натрия, и концентрация раствора кетона в реагирующей смеси доводилась до 0,005 N. Этилат всегда брался в избытке, так как он частично расходуется на вторичные процессы (образование ацеталей и др.); последнее не имеет существенного значения, так как мы следили за кинетикой процесса обмена по изменению концентрации ионного галоида в реакционной смеси.

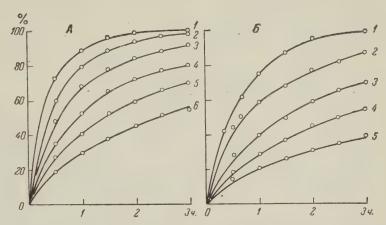


Рис. 1. Кинетические кривые реакции замещения хлора в фенил- β -хлорвинилкетоне на этоксигруппу при его взаимодействии с этилатом натрия в среде этилового спирта: I — при — 5° ; 2 — при — 10° ; 3 — при — 15° ; 4 —при — 20° ; 5 — при — 25° ; 6 — при — 30° . A — концентрация этилата натрия 5 молей на 1 моль кетона (этилат — 0,025 N), кетон — 0,005 N); B — концентрация этилата натрия 2,5 моля на 1 моль кетона (этилат 0,0125 N), кетон — 0,005 N)

За начало реакции принималось время сливания растворов кетона и этилата, которые немедленно тщательно перемешивались. Ставилась серия опытов. Каждый из них прекращался через определенные промежутки времени. По окончании опыта реакционная смесь вынималась из термостата, разбавлялась водой, подкислялась азотной кислотой. Образовавшиеся |ацетали и

Таблица 1 Константы скоростей замещения хлора в реакции фенил-β-хлорвинилкетона с этилатом натрия в абсолютном этиловом спирте при различных температурах

	Концент; раствор		1.	-	-5°	-	-10°	_	-15°	_	-20°	- 5-4-4	-25°		30°
The Picture out of the	этилат натрия	кетон	Продолж., мин.	вых. хлорио- на, %	K	вых. хлорио-	К	вых, хлорио-	K	вых. хлорио-	K	вых, хлорио-	К	вых, хлорио-,	K
	0,0250 N	0,005 <i>N</i>	30 60 90 420 450 180	73 89 96 99	1,92 1,68 1,67 1,82	60 80 89 94 97 98,5		48 68 78 84 88 92	0,92 0,83 0,75 0,69 0,64 0,69	35 53 65 72 77 80	0,59 0,54 0,50 0,47 0,44 0,40	40 52 60 66 70	0,35 0,35 0,33 0,31 0,29	29 38 45 51 55	0,23 0,22 0,21 0,20 0,19
	0,0125 N	0,00 _{5N}	30 40 60 90 150 180 Kep		1,77	44 50 59 68 82 88	1,15 1,72 1,56 1,38 1,22 1,17 1,25 1,34	28 40 60 66 70	0,75 0,92 0,75 0,71 0,69 0,65 0,74	18 30 45 50 55	0,49 0,53 0,51 0,44 0,42 0,41 0,46	21 31 35 39	0,32 0,41 0,33 0,27 0,24 0,24 0,30		0,21

другие органические вещества отделялись путем пятикратной промывки реакционной смеси эфиром, и содержание хлора в водном слое определялось титрованием по Фольгарду с добавкой нитробензола, который вызывает коагуляцию осадка хлористого серебра и тем дает возможность точнее

Таблица 2

Энергия активации реакции замещения хлора на этоксил при взаимодействии фенил-β-хлорвинилкетона с этилатом натрия в среде абсолютного этилового спирта

Темп.,°С	10000 T	K · 10²	lg (K·10²)
- 5 10 15 20 25 30	37,31 38,02 38,76 39,52 40,32 41,15	177 115 75 49 32,6	2,248 2,060 1,874 1,690 1,512 1,322

E = 11.1 ккал/моль

женным для нее ранее механизмом (2).

определить точку перехода. Количество ионного хлора характеризовало глубину протекания реакции обмена.

Полученные кинетические кривые приведены на рис. 1. Константы скорости, вычисленные на основании этих данных по формуле для необратимой бимолекулярной реакции, практически постоянны.

Изменение начальной концентрации этилата натрия в два раза, как и следовало ожидать, изменило скорость реакции, но величины констант остались неизменными (см. табл. 1).

Энергия активации по этим данным оказалась равной 11,1 ккал/моль. Предэкспоненциальный член $K_0 = 4 \cdot 10^7$ занижен против нормального

для бимолекулярной реакции на три порядка (см. табл. 2). Полученные данные показывают, что как и для случая β -хлоркротоновых кислот (3) реакция обмена атома галоида в β -хлорвинилкетонах является бимолекулярной, это согласуется с предло-

Таким образом, природа активирующих групп не влияет на порядок реакции обмена галоида в соединениях типа β-замещенных галоидных винилов. Вместе с тем природа этой группировки существенно сказывается на скорости обмена атома галоида, что видно из сравнения величин энергии активации реакции замещения галоида на этоксигруппу, которая составляет для натриевых солей цис- и транс-β-хлоркротоновых кислот 23 ккал/моль, для эфиров цис-β-хлоркротоновой кислоты 17,6 ккал/моль и падает для фенил β-хлорвинилкетона до 11,1 ккал/моль. Таким образом, если природа алкильного радикала в сложнозфирной группировке в-хлоркротоновых кислот не влияет на энергию активации реакции замещения, то замена слож-

ноэфирной группировки на кетонную резко

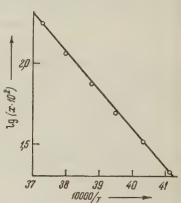


Рис 2. Аррениусовская зависимость для реакции фенил-βхлорвинилкетона с этилатом натрия

сказывается на энергии активации, что, естественно, связано с большей электрофильностью кетонной группы по сравнению со сложноэфирной и передачей этого эффекта на β-углеродный атом (см. схему на стр. 108).

Институт химической физики Академии наук СССР

Поступило 3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Autenrieth, Ber., **29**, 1039, 1652, 1667 (1896). ² H. K. Кочетков, Усп. хим., **24**, 32 (1955). ³ Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков, ЖФХ, **32**, 2236 (1958). ⁴ H. К. Кочетков, Б. П. Готтих, В. Г. Винокурова, Р. М. Хомутов, ДАН, **125**, № 1 (1959). ⁵ H. К. Кочетков, А. Х. Хорлин, М. Л. Карпейский, ЖОХ, **26**, 595 (1956).

ХИМИЯ

Р. Я. ЛЕВИНА, Ю. С. ШАБАРОВ и М. Г. КУЗЬМИН

ЦИКЛОПРОПАНЫ И ЦИКЛОБУТАНЫ О РАЗЛОЖЕНИИ АЛКИЛТЕТРАГИДРОПИРИДАЗИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 II 1959)

В предыдущих работах (1, 2) мы описали новый метод синтеза арилцик побутанов, состоящий в разложении арилтетрагидропиридазинов, получаемых гидролизом аддуктов азодикарбонового эфира с арилбутадиенами. Продолжая исследование, мы попытались применить этот метод для синтеза алкилциклобутанов.

Для этого гидролизом аддукта азодикарбонового эфира с пипериленом был получен 3-метилтетрагидропиридазин. Последний, как оказалось, содержит две NH-группы (было получено его дибензоильное производное), что свидетельствует о том, что при гидролизе аддукта двойная связь не перемещается к азоту, как это имеет место в случае аддуктов азодикарбонового эфира с арилбутадиенами (2, 3), а остается в положении 4:

Хотя в результате гидролиза и не удалось получить 3-метил- Δ^2 -тетрагидропиридазин, но можно было ожидать, что в жестких условиях, при которых производится разложение, перемещение двойной связи к азоту все же произойдет и получится 3-метил- Δ^2 -тетрагидропиридазин, который (аналогично 3-фенил- Δ^2 -тетрагидропиридазину (1, 2)) будет разлагаться на метилциклобутан и азот. Однако опыты показали, что при разложении полученного нами 3-метил- Δ^4 -тетрагидропиридазина нагреванием, как в присутствии различных катализаторов (платина, едкое кали, серебро; 200—250°), так и без них (300—350°), наблюдается лишь распад его на пиперилен, азот и водород по следующей схеме:

Промежуточно образующийся бирадикал I превращается только в диен (циклизация бирадикала в циклобутен термодинамически гораздо менее выгодна). Возможно, что реакция идет и иначе — путем распада 3-метил- Δ^4 -тетрагидропиридазина на пиперилен и диимид NH = NH, готчас же распадающийся на азот и водород.

В пользу первого предположения говорит тот факт, что 3-метил- Δ^4 -тетрагидропиридазин при действии даже очень слабых окислителей, таких как CuCl_2 , $[\mathrm{Cu}(\mathrm{NH_3})_4]\mathrm{Cl}_2$ и HgO , распадается на азот и пиперилен. Такой

распад подтверждает и то, что двойная связь в 3-метилтетрагидропирида-

зине, полученном гидролизом аддукта, находится в положении 4.

Аналогичные результаты были получены при изучении разложения 3,4,5,6-бис-циклопентано- и 3,4,5,6-бис-циклогексано- Δ^4 -тетрагидропиридазинов, синтезированных гидролизом аддуктов азодикарбонового эфира с 1,1'дициклопентенилом и 1,1'-дициклогексенилом. Эти тетрагидропиридазины также содержат по две NH-группы (дают дибензоильные производные) и распадаются при нагревании (даже при перегонке в вакууме) по той же схеме: выделяются азот и водород и образуются, соответственно, дициклопентенил и дициклогексенил.

Таким образом, нами было установлено, что, исходя из аддуктов азодикарбонового эфира с алкилбутадиенами или их циклическими аналогами, нельзя получить циклобутановые углеводороды в две стадии — гидролизом и последующим разложением полученного при гидролизе тетрагидропиридазина. Поэтому мы решили синтезировать тетрагидропиридазины с двойной связью у атома азота (которые должны были бы при разложении приводить к циклобутанам) обходным путем: окислением гексагидропири-

Так, окислением 3-метилгексагидропиридазина был синтезирован 3-метилтетрагидропиридазин. Однако он оказался не ожидаемым 3-метил- Δ^1 -тетрагидропиридазином, а его изомером, содержащим NH-группу (дает продукт присоединения к фенилизотиоцианату). По-видимому, в условиях реакции происходит изомеризация азо-формы в гидразонную форму (в 3метил- Δ^2 -тетрагидропиридазин):

Попытки разложить 3-метил- Δ^2 -тетрагидропиридазин в различных условиях не привели к получению метилциклобутана, так как или возвращался исходный тетрагидропиридазин, или же происходило осмоление, сопровождающееся глубоким распадом.

Аналогично окисление 3,4,5,6-бис-циклопентаногексагидропиридазина привело к образованию 3,4,5,6-бис-циклопентано- Δ^2 -тетрагидропиридазина, который при нагревании в присутствии катализаторов не разлагался с выделением азота и образованием трициклодекана, а возвращался в неизмененном виде или осмолялся.

Таким образом, оказалось, что алкил- Δ^2 -тетрагидропиридазины, в отличие от арил- Δ^2 -тетрагидропиридазинов и пиразолинов, не разлагаются при нагревании в присутствии катализаторов с выделением азота и образованием четырехчленных циклических углеводородов.

Экспериментальная часть

∆⁴-Тетраги дропири дазины были получены гидролизом (⁴) аддуктов азодикарбонового эфира с пипериленом, 1,1'-дициклопентенилом и 1,1'-дициклогексенилом.

3-Метил - 1, 2, 3, 6-тетрагидропиридазин: выход 63 %; т. кип. 63° (15 мм); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,9735; MR_D , 29,40. $C_5H_{10}N_2$ F. Вычислено * 29,78. Дибензоильное производное — т. пл. 122° (из спирта). Литературные данные (4): т. кип. 67° (18 мм); дибензоильное производное — т. пл. 121° .

^{*} Атомная рефракция азота принималась равной 2,48 (5).

3,4,5,6-бис-Циклопентано-Δ⁴-тетрагидропиридазин: выход 28% (после перегонки в вакууме); т. кип. 132—135° (10 мм, гразложением).Дибензоильное производное — т. пл. 201—202° (из спирта).

Найдено %: С 77,30; 77,33; Н 6,40; 6,34 $C_{24}H_{24}N_2O_{2\bullet}$ Вычислено %: С 77,39; Н 6,50

3,4,5,6-бис - Циклогексано- Δ^4 -тетрагидро пиридазин: выход 54%; т. пл. $45-46^\circ$ (из петролейного эфира). Дибензоильное производное — т. пл. $188-189^\circ$ (из спирта).

Найдено %: С 77,90; 77,83; Н 7,00; 7,09 С₂₆Н₂₈N₂O₂. Вычислено %: С 77,97; Н 7,05

Разложение $-\Delta^4$ -тетрагидропиридазинов. 3-Метил- Δ^4 -тетрагидропиридазин нагревался в автоклаве в течение 2-8 час. до $200-250^\circ$ в присутствии едкого кали. Газ, выделившийся при реакции, представлял собой смесь азота ($\sim 50\,\%$) и водорода ($\sim 50\,\%$) с небольшим количеством углекислого газа ($\sim 0.3\,\%$), непредельных углеводородов ($\sim 0.5\,\%$). Жидкий продукт реакции состоял из пиперилена, димера пиперилена и небольшого количества смолы. Пиперилен: т. кип. $41-42^\circ$ ($750\,$ мм); аддукт с малеиновым ангидридом: т. пл. 60° . Литературные данные (6); т. кип. $42.4-42.6^\circ$ при $766\,$ мм; аддукт — т. пл. 61° . Димер пиперилена: т. кип. $155-162^\circ$; n_{20}^{20} 1.4710.

Найдено %: С 88,22; 88,29; Н 11, 80; 11,97 С₁₀Н₁₆. Вычислено %: С 88,15; Н 11,85

Литературные данные (7): т. кип. $58-59^{\circ}$ (11 мм); n_D^{20} 1,4692.

В том случае, если реакция проводилась в присутствии платины, количество водорода в газе уменьшалось, а в жидком продукте реакции (т. кип. $36-42^\circ$), наряду с пипериленом, содержались также пентен-2 n-пентан. Пентен-2 был охарактеризован получением дибромида (после удаления пиперилена обработкой фракции $36-42^\circ$ малеиновым ангидридом): т. кип. $75-76^\circ$ (14 мм); $n_D^{20}1,5070$. Литературные данные (8): т. кип. 178° (748 мм); $n_D^{20}1,50783$. Остаток после удаления пиперилена и пентена представлял собой n-пентан: т. кип. $35,5-36,0^\circ$ (755 мм); $n_D^{20}1,3572$; $d_4^{20}0,6260$. Литературные данные (9): т. кип. $36,00^\circ$ (760 мм); $n_D^{20}1,35769$; $d_4^{20}0,62624$.

При прибавлении пергидроля к водному раствору 3-метил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина, в присутствии следов хлорной меди, происходит энергичная реакция, сопровождающаяся выделением азота и образованием пиперилена: выход 85%; т. кип. 41,5—42,0° (755 мм); n_D^{20} 1,4304;

 d_4^{20} 0,6814; аддукт с малеиновым ангидридом — т. пл. $60-61^\circ$.

Разложение 3,4,5,6-бис-циклопентано- и 3,4,5,6-бис-циклогексано- Δ^4 -тетрагидропиридазинов производилось пагреванием их в колбе Вюрца. При $150-200^\circ$ в присутствии едкого кали и платины и при $200-250^\circ$ в отсутствие катализаторов происходит бурная реакция. Выделяющийся газ состоит из азота ($\sim 50\,\%$) и водорода ($\sim 50\,\%$). Отгоняющийся жидкий продукт реакции представляет собой соответствующий диен.

1,1'-Дициклопентенил: выход 68%; т. кип. 75— 76° (7 мм); n_D^{20} 1,5260; аддукт с малеиновым кангидридом — т. пл. 102— 103° ; литературные данные (10): т. кип. 78— 79° (9 мм); n_D^{20} 1,5250; аддукт с малеиновым ан-

гидридом — т. пл. 102—103°.

1,1'-Дициклогексенил: выход 77%; т. кип. $103-104^\circ$ (7 мм); n_D^{20} 1,5334; аддукт с малеиновым ангидридом — т. пл. $122-123^\circ$. Литературные данные (10): т. кип. $100-101^\circ$ (5 мм); n_D^{20} 1,5329; аддукт с малеиновым ангидридом — т. пл. $121-122^\circ$.

 Δ^2 - T е τ р а Γ и д р о Γ и р и д а τ и н ы получались окислением соответствующих гексагидропиридазинов (синтезированных гидролизом гидрированных аддуктов (4) азодикарбонового эфира с пипериленом и 1,1 '-дициклопентенилом) пергидролем в присутствии следов хлорной меди.

3-Метил- Δ^2 -тетрагидропиридазин: выход 82%; т. кип. 65° (16 мм); n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 0,9666; MR_D 29,27. $C_5H_{10}N_2$ F. Вычислено * 28,96.

Продукт присоединения к фенилизотиоцианату — т. пл. 106° (из спирта).

Найдено %: С 65,60; 65,57; H 6,70; 6,78; N 12,60; 12,70 $C_{12}H_{15}N_3S$. Вычислено %: С 65,71; H 6,89; N 12,78

3,4,5,6-бис-Циклопентано- Δ^2 -тетрагидропиридазин: выход 67%; т. кип. $121-122^\circ$ (8 мм); n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,0592; MR_D 47,98. $C_{10}H_{16}N_2$ F. Вычислено * 47,65.

Продукт присоединения к фенилизотиоцианату: т. пл. 149—150°

(из спирта).

Найдено %: С 67,99; 68,00; Н 7,07; 6,96 $C_{17}H_{21}N_3S$. Вычислено %: С 68,19; Н 7,07

Разложение Δ^2 -тетрагидропиридазинов. Попытки провести разложение 3-метил- Δ^2 -тетрагидропиридазина проводились как нагреванием его при атмосферном давлении до температуры кипения (в чистом виде и в присутствии едкого кали, платины, серебра, полухлористой меди), так и нагреванием в автоклаве. При трехчасовом нагревании до 250° никакой реакции не наблюдается и возвращается исходное вещество. При очень длительном нагревании или при повышении температуры до $300-350^\circ$ происходит осмоление, сопровождающееся выделением небольшого количества газа ($\sim 25\,\%$ азота, $\sim 10\,\%$ углекислого газа и $\sim 50\,\%$ непредельных углеводородов). Фракции метилциклобутана при разгонке продукта реакции выделить не удается.

3,4,5,6-бис-Циклопентано- Δ^2 -тетрагидропиридазин очень легко окисляется на воздухе даже при комнатной температуре. При нагревании его в атмосфере CO_2 до температуры кипения в присутствии едкого кали и платины выделения азота не наблюдается. При длительном нагревании

(4-6 час.) происходит почти полное осмоление.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 14 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Я. Левина, М. Г. Кузьмин, Ю. С. Шабаров, Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 1, 170 (1957). ² Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, Н. И. Васильев, Е. Г. Трещова, ДАН, 121, 303 (1958). ⁸ К. Аlder, Н. Niclas, Lieb. Ann., 585, 81 (1954). ⁴ Р. Вагапдег, J. Levisalles, Bull. Soc. Chim. France, № 5, 704 (1957). ⁵ В. Р. Скварченко, М. Г. Кузьмин, Р. Я. Левина, Вестн. Московск. унив., сер. хим., № 3, 169 (1957). ⁶ Е. Н. Баглег, F. L. Wаггел, J. Chem. Soc., 1931, 3221. ⁷ С. Наггіеs, Lieb. Ann., 395, 251 (1913). ⁸ Н. А. Розанов, ЖРФХО, 48, 182 (1916). ⁹ А. F. Shepard, А. L. Непле, Т. Міdgley, J. Ат. Chem. Soc., 53, 1948 (1931). ¹⁰ В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 99, 789 (1954). ¹¹ А. Н. Кост, И. И. Грандберг, ЖОХ, 26, 2319 (1956).

^{*} Инкремент молекулярной рефракции для группы > N — N = принимался равным 5,87 (11).

ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. А. КАЗИЦЫНА, И. Ф. ЛУЦЕНКО и Г. А. РУДЕНКО

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ α -МЕТАЛЛИРОВАННЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ И ВИНИЛАТА ЛИТИЯ

В ряде работ (1-3), связанных с изучением реакций α-меркурированных альдегидов и кетонов, была установлена способность этих соединений к двойственному (по С и по О) реагированию и образованию двух рядов производных. В одном случае, как при реакции с трифенилхлорметаном, образуются соединения, соответствующие прямой замене атома ртути, в других случаях, как, например, при действии галоидангидридов кислот, реакция проходит с переносом реакционного центра вследствие ярко выраженного сопряжения Нg — С и С = О связей (σ — π сопряжение).

В α-металлированных альдегидах и кетонах σ — π сопряжение проявляется так четко вследствие наличия атома металла сравнительно высокой поляризуемссти (Hg, Sn). По тем же причинам в колебательных и электронных спектрах этих соединений можно ожидать изменений в

характере поглощения карбонильной группы.

Нами было проведено исследование ультрафиолетовых и инфракрасных спектров в сбласти поглощения карбонильной группы восьми меркурированных карбонильных соединений и двух кетонов, содержащих атомы олова в α-положении к С = О группе. Данные инфракрасных спектров, снятых на спектрометре ИКС-11, приведены в табл. 1, максимумы поглощения ультрафиолетовых спектров тех же карбонильных соединений помещены в табл. 2 (для сравнения в таблицах приведены данные для ацетальдегида, изомасляного альдегида и ацетона).

 $\label{eq:Table} \mbox{$T$ a б л и ц a 1$}$ Положение полосы поглощения C = O группы в α -металлированных оксосоединениях

Вещество	Частоты в см ⁻¹	Вещество	Частоты в см ⁻¹
Изомасляный альдегид	1736	C ₄ H ₉ COCH ₂ HgCl	1660—1670
Ацетон	1716	C ₅ H ₁₁ COCH ₂ HgCl	1660—1670
(CH ₃ COCH ₂) ₂ Hg	1660	Hg (CH ₂ CHO) ₂	1630—1650
CH ₃ CCCH ₂ HgCl	1660	ClHgCH ₂ CHO	1680
(C ₂ H ₅ COCH ₂) ₂ Hg	1660	CH ₃ COCH ₂ Sn (C ₂ H ₅) ₃	1686
C ₂ H ₅ COCH ₂ HgCl	1660—1670	CH ₃ COCH ₂ Sn (C ₄ H ₉) ₃	1684

Как видно из табл. 1, частоты карбонильной группы под влиянием атома гртути действительно заметно смещены; сдвиг соизмерим со сдвигом этой полосы под влиянием сопряжения C = O группы с двойной связью или ароматическим кольцом (1680—1665 см⁻¹) (4).

Ультрафиолетовые спектры поглощения ртутных и оловянных производных оксосоединений показали наличие интенсивной полосы поглощения в области, характерной для карбонильных соединений (280—300 мµ), причем

отмечено незначительное смещение характерной полосы в длинноволновую

часть и очень сильное увеличение интенсивности (в 200—300 раз).

Полученные данные по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам α -металлированных оксосоединений служат новым доводом в пользу наличия в таких соединениях $\sigma - \pi$ сопряжения, обнаруживающегося в ряде химических реакций.

Кроме α-металлированных оксосоединений типа $RCOCH_2Me$ (1), где Me = Hg, Sn, были изучены инфракрасные и ультрафиолетовые спектры

Таблица 2

Максимум поглощения карбонильных соединений в ультрафиолетовых спектрах поглощения

Вещество	λ, Μμ	lg s
CH ₃ CHO CH ₃ COCH ₃ Hg (CH ₂ CHO) ₂ ClHgCH ₂ CHO (CH ₃ COCH ₂) ₂ Hg CH ₃ COCH ₂ HgCi (C ₂ H ₅) ₃ SnCH ₂ COCH ₃ (C ₄ H ₉) ₃ SnCH ₂ COCH ₃	293 271 296 300 290 296 277—280 281—283	1,07(5) 1,2 (5) 2,90 2,60 2,80 2,50 2,34 2,10

простейшего металлического энолята со структурой, изомерной структуре (1). В качестве объекта исследования был взят винилат лития CH₂ = CHOLi, полученный из меркурбисацетальдегида (CH₂CHO)₂Hg (6). Снятые нами инфракрасные и ультрафиолетовые спектры этого соединения показали полное отсутствие поглощения, характеризующего карбонильную группу. Зато в инфракрасном спектре при 1610 см-1 находилась полоса средней интенсивности, соответствующая С = С двойной связи; обращает на себя вни-

мание заметный сдвиг полосы поглощения двойной связи под влиянием металла (с 1660—1640 см⁻¹ в виниловых эфирах до 1610 см⁻¹ для винилата лития), что хорошо согласуется со смещением полосы двойной связи, сопряженной с фенильной или карбонильной группой (1600—1625 см⁻¹) (4).

Эти результаты подтвердили ранее сделанное заключение относительно С-структуры ртутноорганических соединений, полученных присоединением уксуснокислой ртути к простым и сложным эфирам, и О-структуры продуктов расщепления меркурбисацетальдегида с помощью щелочных металлов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 20 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 63. ² А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, ДАН, 59, 707 (1948). ³ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 601. ⁴ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957. ⁵ А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, 1957, стр. 79. ⁶ А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Р. М. Хомутов, ДАН, 120, 1049 (1958).

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. В. НИКОЛАЕВ и Н. М. СИНИЦЫН

ЭКСТРАКЦИЯ НИТРОЗОНИТРАТА РУТЕНИЯ ЭФИРАМИ БУТИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

В настоящее время в литературе начали появляться работы по экстракции урана, плутония и ряда других элементов новыми алкилфосфорными экстрагентами (1,2,10). Значительный интерес к этому классу соединений вызван тем, что они обладают большей способностью извлекать уран и плутоний из водных растворов, чем трибутилфосфат (ТБФ). Л. Л. Бергером было установлено, что при переходе по ряду от ТБФ к дибутиловому эфиру бутилфосфиновой кислоты (ДЭБФ) и затем к бутиловому эфиру дибутилфосфиновой кислоты (БЭДФ) коэффициент распределения для плутония закономерно урвеличивается (1), принимая значения:

	ТБФ	ДЭБФ	БЭДФ
PuIV	1,57	32	170
Pu^{VI}	1,1	. 16	99

Хорошо известно, что рутений является одним из основных осколочных элементов, который создает большие трудности при регенерации урана, тория и плутония, сильно загрязняя органическую фазу β - и γ активностью (³). Вопрос о поведении рутения при экстракции довольно подробно изучен только для ТБФ. В работах Дж. М. Флетчера (³, ⁴), Ф. С. Мартина (²), А. В. Николаева (⁵) и др. изучена зависимость коэффициента распределения (K_p) рутения при экстракции ТБФ от концентрации экстрагента, кислотности водной фазы, валентного состояния рутения, температуры и концентрации рутения в исходных растворах. На основании исследований Дж. М. Флетчера (³), О. Е. Звягинцева (6), Д. Дженкинса (8), Р. Г. Броуна (²) и др. было установлено, что в азотнокислых растворах, полученных после растворения урановых блоков в азотной кислоте, радиорутений находится в виде нитрозонитратных комплексов.

В связи с этим представлялось интересным изучить поведение нитрозонитрата рутения при экстракции ДЭБФ и БЭДФ, так как даже при экстракции ТБФ загрязнение органической фазы радиорутением достигает

в ряде случаев 70% (3).

В наших опытах экстракция проводилась в делительных воронках при отношении водной и органической фаз 1:1. Исходный раствор нитрозонитрата рутения, приготовленный по методике О. Е. Звягинцева и С. М. Старостина (6), содержал 0,1 г/л носителя в пересчете на металлический рутений и был 1 N по азотной кислоте. Измерение γ-активности растворов производилось на сцинтилляционном счетчике со свинцовой прокладкой толщиной в 2 мм. В качестве экстрагентов использовались эфиры бутилфосфиновых кислот, разбавленные предельными высококипящими углеводородами (ПВУ). Для разделения фаз применялось центрифугирование. Коэффициент распределения рассчитывался по формуле

 $K_{\rm p} = rac{{
m y}_{
m дель \, ная} \, \, \gamma \text{-активность органической фазы}}{{
m y}_{
m дель \, ная} \, \, \gamma \text{-активность водной фазы}}$

Относительная ошибка в определении величины коэффициента распредения не превышала $\pm 10\%$.

Предварительно были установлены $K_{\rm p}$ нитрозонитрата рутения, приготовленного по указанной выше методике при экстракции его ТБФ, разбавленным в ПВУ. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Экстрагент	Процентное содержание экстрагента в разбавителе	Удельная активность органической фазы, имп/мин·мл	Удельная активность водной фазы, имп/мин•мл	Процент извлечения	Коэффициент распреде- ления
C_4H_9O $C_4H_9O - P = O$ C_4H_9O	0	ФОН	5990	0	0
	5	65	6000	1,07	0,011
	20	563	5300	9,6	0,11
	40	4260	4640	21,4	0,27
	100	2860	3290	48	0,87
C_4H_9O $C_4H_9O - P = O$ C_4H_9	0	ФОН	5590	0	0
	5	118	5500	2,1	0,024
	10	337	5490	5,8	0,062
	20	1200	4600	20,7	0,26
	100	3420	2300	59,8	1,48
C_4H_9O $C_4H_9 - P = O$ C_4H_9	0	ФОН	5400	0	0
	5	734	4720	13,5	0,16
	40	1580	3900	29	0,4
	20	2070	3260	38	0,64
	100	4380	672	87,8	6,5

Из сравнения полученных значений $K_{\rm p}$ для ТБФ с величинами $K_{\rm p}$ рутения для ДЭБФ видно, что при удалении из молекулы экстрагента одной

эфирной группы, резкой разницы в поведении нитрозонитрата рутения не наблюдается.

При экстракции БЭДФ $K_{\rm p}$ нитрозонитрата ругения по сравнению с ТБФ значительно увеличивается. Однократная экстракция неразбавленным БЭДФ дает 88% извлечение ругения, что соответствует $K_{\rm p}=6.5$.

Из полученных данных, графически изображенных на рис. 1, видно, что при небольших концентрациях экстрагентов в ПВУ K_p нигрозонитрата ругения для всех эфиров близки по значениям; они сильно растут при увеличении концентрации эфира и значительно отличаются друг от друга при экстракции чистыми экстрагентами.

Следовательно, для изученных экстрагентов извлечение нитрозонитрата радио-

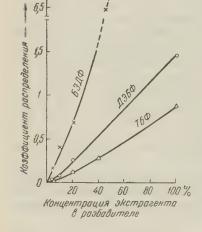


Рис. 1

рутения в органическую фазу увеличивается в ряду $T \bar{b} \Phi < L \bar{b} \bar{b} \Phi < E \bar{b} \Delta \Phi$. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что с уменьшением числа эфирных групп в молекуле экстрагента, реакционная способность свободной пары электронов на фосфорильном кислороде увеличивается. Это объясняется уменьшением числа электроноакцепторных групп ($-O-C_4H_9$) и смещением электронного облака молекулы на фосфорильный кислород, который и обусловливает основное взаимодействие с экстрагируемым веществом. Подобная закономерность для увеличения реакционной способности была отмечена у ряда фосфинов

$$[R_3P>R_2POR>RP\ (OR)_2>P\ (OR)_3>\ PCl_3],$$

где R — жирный насыщенный радикал (°).

Отсюда следует, что если на месте эфирной группы $^{\P}_{3}$ вводить более элекронодонорный радикал (11)

 $[CH_3 < C_2H_5 < CH (CH_3)_2 < n C_3H_7 < C (CH_8)_3],$

то можно значительно увеличивать экстракционную способность органических растворителей разобранного выше класса. Этот подход к строению экстрагентов представляет несомненный интерес при выборе и синтезе новых экстрагентов.

Институт неорганической химии Сибирского отделения Академии наук СССР Поступило 26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 L. L. B u r g e r, J. Phys. chem., 5, 62, 520 (1958). ² C. A. B l a k e et al., 2-я Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, № 1550; там же I. В. В у г k e et al., № 497; там же P. G. В г о w п, I. М. F l e t c h e r et al., А/ conf. 15/P/31 United Kingdom, 1958. ³ Ф. P. Б р ю с, Докл. иностр. ученых на международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955; Химия ядерного горючего, М., 1956, стр. 321; Б. Г о л ь д ш м и д т, П. Р е н в о и И. П р е в о, там же, стр. 127; Дж. М. Ф л е т ч е р, Ф. С. М а р т и н, там же, стр. 385. ⁴ J. М. F l e t c h e r, J. Inorg. and Nucl. chem., 1, 6, 378 (1955); ⁵ А. В. Н и к о л а е в, Н. М. С и н и ц ы н, Сборн. Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 271; там же, А/сопf. 15/P/31 United Kingdom, 1958. ⁶ О. Е. З в я г и н ц е в, Химия рутения. Докл. Сов. делегации на Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии, Том «Исследования в области геологии, химии и металлургии», 1955 г., стр. 216. Изд. АН СССР, 1955. ⁷ F. S. М а г t i п, Сhem. and Ind., № 31, 824 (1953). ⁸ J. J е и к i п s, А. W а i п, J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 28 (1956). ⁹ А. И. Р а з у м о в, О. А. М ух а ч е в а, Тр. Казанск. хим.-технол. инст. им. С. М. Кирова, в. 17, 151 (1953). ¹⁰ В. Б. Ш е в ч е н к о, В. С. С м е л о в, Атомная энергия, 6, 2, 140 (1959). ¹¹ О. А. Р е у т о в, Теоретические проблемы органической химии, 1956, стр. 54.

Академик Викт. И. СПИЦЫН, Л. Н. КОМИССАРОВА и З. А. ВЛАДИМИРОВА

вольфраматы циркония и гафния

Литературные сведения о вольфраматах циркония весьма отрывочны и противоречивы; вольфраматы гафния в литературе не описаны. Нормальный вольфрамат циркония, $Zr(WO_4)_2$ — тугоплавкое вещество зеленого цвета — был получен сплавлением рассчитанных количеств ZrO_2 и WO_3 в пламени гремучего газа (¹). Известны условия образования гидратированных вольфраматов циркония состава $5ZrO_2 \cdot 9WO_3 \cdot 33H_2O$ и $5ZrO_2 \cdot 7WO_3 \cdot 21H_2O$ (²,³) и смешанного хлорида вольфрамата цирконила $ZrCl_4 \cdot 2Zr(WO_4)_2 \cdot 2ZrO_2$ (⁴). Однако индивидуальность последнего соединения мало вероятна. Сведения о свойствах и строении вольфраматов циркония в литературе отсутствуют, если не считать качественной характеристики растворимости и результатов химического анализа.

Настоящая работа посвящена синтезу гидратированных и безводных воль-

фраматов циркония и гафния и изучению некоторых их свойств.

Гидратированные вольфраматы циркония и гафния были получены при взаимодействии растворов нитрата цирконила или гафнила и вольфрамата аммония. Концентрация исходных растворов составляла 10 г/л ZгO₂(HfO₂) и WO₃. Растворы сливались медленно при перемешивании. Объемы растворов брались в таком количестве, чтобы молекулярные отношения ZrO₂(HfO₂) и WO₃ были равны 1:1. Если рН конечного раствора был больше 3,2, то в осадок выпадала гидроокись циркония или гафния. В интервале рН 1,8—3,2 образовывался белый коллоидный осадок, который коагулировал при нагревании в 5% растворе NH₄NO₃. По данным анализа фильтрата оба исходные вещества реагировали полностью. Осадок отделялся от раствора, тщательно отмывался водой исушилсяпри 60° до постоянного веса.

Безводные вольфраматы циркония и гафния были получены спеканием при температуре 1100° в течение 6 час. окисей или гидроокисей циркония (гафния) с эквимолекулярными количествами вольфрамовой кислоты. Чтобы избежать улетучивания WO₃, смеси вносились в нагретую до 1100° печь. Образование новой фазы контролировалось методом рентгенофазового анализа. В результате закалки продуктов спекания смесей ZrO₂ и WO₃ (1:1), HiO₂ и WO₃ (1:1) образовывались белые мелкокристаллические вещества, рентгенограммы которых чрезвычайно сходны между собой и

Таблица 1

Соединение	ZrO ₂ ,	HfO ₂ ,	WO ₃ ,	H ₂ O, %	Соотношение Zr(Hf)O ₂ : WO ₃ : H ₂ O
Водный вольфра- мат циркония Безводный вольф- рамат циркония Водный вольфра- мат гафния Безводный воль- фрамат гафния	31,33	42,85	61,80 64,33 49,35 52,63	6,67	0,98:1,00:1,46 1,04:1,00 0,97:1,00:2,16 1,01:1,00

гарактеризуются индивидуальным набором линий. В случае медленного ихлаждения образования соединений не происходит. При спекании окислов ${
m IrO}_2({
m HiO}_2)$ и WO3 в других отношениях, например, 1:2,1:3 и 2:1, обзазовывались соединения (1:1), содержащие избыток того или другого комонента. На рентгенограммах не было обнаружено новых линий, свидежельствующих о существовании веществ с другим соотношением окислов.

Анализ полученных соединений проводился методами щелочного и пиросульфатного сплавления. В первом случае вещетва сплавляли с 1,5—2-кратным избытком твердого NaOH до образования проврачного плава. Плав выщелачивали горядей водой; из раствора определяли вольфрам, осадок гидроокиси циркония прокаливали при 800—900° и взвешивали. Во втором случае вещества сплавляли с 10—15кратным избытком пиросульфата калия, прозрачный плав выщелачивали горячей водой; из раствора определяли цирконий, осадок WO3nH2O прокаливали при 700° и

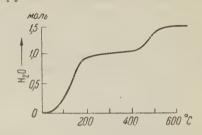


Рис. 1. Кривая изменения веса ${\rm ZrOWO_4\cdot 1,5H_2O}$ при нагревании (средняя скорость повышения температуры 10^6 /мин; навеска 0,9719 г)

взвешивали. Количество воды в гидратированных вольфраматах циркония и гафния определяли по разности веса после прокаливания вещества при 700° до постоянного веса. Средние результаты (из 5— 6 опытов) аналичов полученных соединений представлены в табл. 1. В соответствии

000 + 0

Рис. 2. Термограмма нагревания ZrOWO₄ · 1,5H2O (средняя скорость повышения температуры 12°/мин)

с данными анализа синтезированным соединениям следует приписать формулы:

ZrOWO₄·1, 5H₂O, ZrOWO₄, HfOWO₄·2H₂O, HfOWO₄.

Гидратированные вольфраматы цирконила и гафнила представляют собой белые, рентгеноаморфные вещества, поглощающие на воздухе влагу. Большое количество линий (свыше 70) на рентгенограммах безводных вольфраматов циркония и гафния свидетельствуют или о низкой симметрии их кристаллической решетки, или об очень

большом значении, по крайней мере, одного из осевых параметров. Большие величины углов скольжения согласуются с небольшими значениями плотностей: 5,27 для ZrOWO₄ и 6,27 для HfOWO₄. (Определение удельных весов проводилось пикнометрически при 25°.)

Для подтверждения индивидуального характера полученных соединений и сопоставления их свойств были исследованы термическая устой-

чивость, летучесть с водяным паром и отношение к реагентам.

Превращения вольфраматов цирконила и гафнила, протекающие при нагревании, изучались с применением пирометра Курнакова и весов непрерывного взвешивания. Изменение структуры веществ и образование новых кристаллических фаз определялось методом рентгенофазового анализа. Согласно кривой изменения веса (рис. 1) и термограммам нагревания (рис. 2 и 3) обезвоживание ZrOWO4·1,5H₂O и HfOWO4·2H₂O протекает в две стадии: в интервале 80—240° удаляется 1 моль H₂O и затем при 450—550° остальная вода. Потеря воды происходит без изменения аморфного состояния веществ. Полное обезвоживание соединений по данным рентгенофаворого анализа сопровождается разложением на окислы ZrO₂, HfO₂ и WO₃.

При этом в интервале температур $740 - 800^{\circ}$ кристаллизуются моноклинные ZrO_2 и HfO_2 и высокотемпературная ромбическая модификация WO_3 , их образование отмечается на термограммах соединений циркония и гафния экзотермическим эффектом. Кристаллизация ZrO_2 и WO_3 протекает через

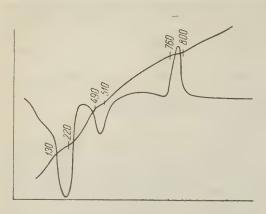


Рис. 3. Термограмма нагревания $HfOWO_4 \cdot 2H_2O$ (средняя скорость повышения температуры $12^\circ/$ мин)

стадию образования низкотемпературной кубической формы ZrO2 и моноклинной WO3 (экзотермический эффект при 700-740°). Безводные вольфраматы цирконила и гафнила при нагревании до 800—850° разлагаются на окислы. Термограммы нагревания ZrOWO4 и HfOWO4 почти аналогичны. На термограмме ZrOWO₄, представленной для примера на рис. 4, ясно выражены 2 эффекта. Первый экзотермический эффект (850—900°) связан с разложением вещества, которое протекает с образованием моноклинной ZrO₂ и ромбической WO₃. Эндотермиче-

ский эффект (1150—1180°) обусловлен обратимым переходом моноклинной модификации ZrO₂ в тетрагональную.

Изучение летучести соединений с водяным паром проводилось в зависимости от температуры. Для этой цели использовалась установка,

описанная в предыдущих работах (5). Все опыты выполнялись в совершенно аналогичных условиях. Вещество, измельченное до размера зерен < 100 µ, помещалось в нагретую до заданной температуры печь. Отгонка соединений и для сравнения WO3 проводилась при 600, 700, 800, 900 и 1000°. После проведения опыта в остатке определялось содержание ZrO2 или HfO2 и WO₃. Полученные результаты, представляющие средние значения из 4-5 определений, сведены в табл. 2. Водные вольфра-

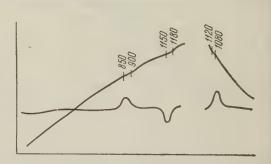


Рис. 4. Термограмма нагревания и охлаждения $ZrOWO_4$ (средняя скорость повышения температуры 10° /мин)

маты циркония и гафния обладают довольно высокой летучестью с водяным паром, причем летучесть соединений возрастает с увеличением содержания в них связанной воды. При 700°, когда оба соединения пере-

Таблица 2

Летучесть вольфраматов цирконила и гафнила в токе водяного пара. Навеска — 0.3 г, скорость подачи водяного пара — 4.5 мл/см²час, продолжительность опыта — 1 час

pa,	Убыль веса, %								Отношение ZrO ₂ (HfO ₂): WO ₃ в остатке			
Температу ° С	WO ₃	ZrOWO₄	ZrOWO₄·1,5HO₂ при влажн. 8% 13%		HfOWO4	HfOWO₄·2H₂O при влажн. 8% 13%		ZrOWO ₄	ZrOWO ₄ ·1,5H ₂ O	HfOWO4	HfOWO ₄ ·2H ₂ O	
600 700 800 900 1000	1,7 2,2 6,1	7,6	14,6 17,4 21,3	30,0 31,5 39,2 50,9 83,0	0,3 2,6 6,9 21,9	12,6 26,4 27,7 48,8	41,5 51,8 60,3 83,8	1,04:1 1,06:1 1,30:1 1,39:1 2,04:1	1,05:1 1,06:1 1,24:1 1,35:1	0,96:1 1,02:1 1,04:1 1,55:1	0,99:1 1,01:1 1,09:1 2,32:1	

гоняются без разложения, величина отогнанных фракций ZrOWO4·1,5H₂O и HfOWO4·2H₂O на 13—11% (влажность 8%) и на 30—40% (влажность 13%) больше по сравнению с WO₃. Повышение температуры приводит к разложению веществ, но соединение гафния характеризуется более высокой термической устойчивостью и большей летучестью в сравнении с соединением циркония. Летучесть безводных вольфраматов по величине почти аналогична летучести WO₃. Однако в этом случае наблюдается такое же различие в устойчивости соединений циркония и гафния. ZrOWO₄ и ZrOWO₄·1,5H₂O уже при 800° подвергаются частичному разложению, между тем HfOWO₄ и HfOWO₄·2H₂O в токе водяного пара устойчивы до 1000°. Отношение HfO₂: WO₃ в остатке при температурах сотгонки 700—900° остается постоян-

ным и равным 1:1:

Изучение отношения к реагентам проводилось с концентрированными растворами HCl (36%), H_2F_2 (25%), H_2SO_4 (94%), NaOH (20%) и NH $_4$ OH (29%) при комнатной температуре (18°) и нагревании (85 -90°). Определенная навеска вещества (0,12-0,20 г) при периодическом перемешивании обрабатывалась 50-100 мл реагента в течение 4 час. Остаток отмывался водой, просушивался при

Таблица 3

Отношение вольфраматов, цирконила и гафнила к реагентам

Реагент	Количество растворен- ного вещества, г/100 г реагента				
	ZrOWO4	HfOWO4			
HCl 36% H ₂ SO ₄ 94% H ₂ F ₂ 25% NH ₄ OH 29% NaOH 20%	0,053 0,068 0,310 0,024 0,330	0,153 0,126 0,332 0,086 0,240			

 100° и взвешивался. В случае безводных вольфраматов остатки подвергались рентгенофазовому анализу. Проведенные исследования по-казали, что водные вольфраматы цирконила и гафнила по сравнению с безводными соединениями значительно легче взаимодействуют с примененными реагентами. Навески $ZrOWO_4 \cdot 1,5H_2O$ уже на холоду полностью растворяются в растворах NaOH и H_2F_2 . В концентрированных растворах HCl и H_2SO_4 полное растворение достигается только при нагревании. В отличие от вольфрамовой кислоты $ZrOWO_4 \cdot 1,5H_2O$ значительно хуже растворим в NH_4OH (в 30 раз). Безводные вольфраматы только при нагревании несколько растворяются в NaOH и H_2F_2 ; в концентрированных растворах H_2SO_4 , HCl и NH_4OH оба соединения обладают незначительной растворимостью (табл. 3). При взаимодействии с HCl и H_2SO_4 вольфрамат цирконила разлагается, в то время как соединение гафния не изменяется. Следует отметить, что скорость растворения $HiOWO_4$ в 3—4 раза больше по сравнению с $ZrOWO_4$.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 25 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. W. Nernst (Konsort. Elektrochem. Ind.), нем. патент 184706 (1906).
² I. Mellor, A Compr. Treatise Inorg. Theor. Chem., 11, 791 (1948). ³ L. A. Hallopeau, C. R., 122, 1419 (1896). ⁴ С. Танатар, Э. Куровский, Журн. Русск. физ.-хим. общ., 41, 813 (1909). ⁵ Викт. И. Спицын, В. И. Шостак, ЖОХ, 22, 1063 (1952).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Л. АНТОНОВСКИЙ и И. В. БЕРЕЗИН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОТРЫВА МЕТИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ АТОМОВ ТРИТИЯ *н*-ГЕПТАНОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 III 1959)

Относительная реакционная способность СН-связей нормальных парафинов определялась по составу продуктов таких сложных реакций, как окисление, хлорирование, сульфохлорирование и т. п. ($^{1-3}$) или сравне-

нием скоростей реакций ряда гомологов (4).

Применение трития дает возможность прямого сопоставления скогостей отрыва свободным радикалом атомов водорода, расположенных в определонных местах молекулы углеводорода. В настоящей работе определено теношение констант скоростей отрыва трития для всех положений СТ-связей н-гептана.

Если генерировать радикалы СН $_3$ в среде μ -гептана, у которого \jmath -й сорт СН-связей помечен замещением очень малой части водорода на тритий, и если количество вступивших в реакцию радикалов СН $_3$ будет много меньше общего количества μ -гептана, то состав метана, образующегося по реакциям

$$CH_3 + C_7H_{16} \rightarrow CH_4 + C_7H_{15}$$
 (I)

$$CH_{3} + C_{7}H_{15}T \rightarrow CH_{3}T + C_{7}H_{15} \qquad (II)$$

будет определяться уравнением

$$\frac{[CH_{3}T]}{[CH_{4}]} = \frac{k_{j}^{T}[C_{j}T]}{[C_{7}H_{16}]\sum_{i=1}^{4}k_{i}^{H}n_{i}}.$$
(1)

Поскольку $[C_iT] \ll [C_iH]$ и $[CH_3T] \ll [CH_4]$, то удельная активность $I_{RH} = \gamma [RT]/[RH]$, где γ — коэффициент пропорциональности, зависящий от параметров счетчика, и уравнение (1) принимает вид:

$$I_{\mathrm{M}} = \frac{k_f^{\mathrm{T}} I_{\mathrm{r}}}{\sum_{i=1}^{4} k_i^{\mathrm{H}} n_i},$$
 (2)

где n_i — число связей в гептане i-го сорта; k_i^T — константа скорости реакции (2) с j-м сортом СТ-связей; $I_{\rm M}$ и $I_{\rm r}$ — удельные активности метана и меченого гептана, измеренные в одних и тех же единицах.

Пометив поочередно все связи в n-гептане тритием и проведя отдельно реакции метильных радикалов с каждым из этих меченых гептанов, найдем отношение констант скоростей, которое, согласно уравнению (2), с учетом равенства знаменателей во всех случаях пометок будет равно:

$$k_1^{\mathsf{T}}: k_2^{\mathsf{T}}: k_3^{\mathsf{T}}: k_4^{\mathsf{T}} = \left(\frac{I_{\mathsf{M}}}{I_{\mathsf{P}}}\right)_1: \left(\frac{I_{\mathsf{M}}}{I_{\mathsf{P}}}\right)_2: \left(\frac{I_{\mathsf{M}}}{I_{\mathsf{P}}}\right)_3: \left(\frac{I_{\mathsf{M}}}{I_{\mathsf{P}}}\right)_4.$$
 (3)

В качестве источника метильных радикалов была использована пережись ацетила. Разложение перекиси производилось нагреванием ее 0.02~M растворов в соответствующем меченом гептане в ампулах при $55-85^\circ$. Температура поддерживалась с точностью $+0.05^\circ$.

Метан отделялся от других газообразных (CO₂, C₂H₆) и жидких продуктов реакции в вакуумной установке пропусканием через серию ловушек,

охлаждаемых азотом.

Удельную активность метана и исходных гептанов-t определяли в счетчике внутреннего наполнения (5). Гептаны-t были получены разложением тритиебой водой магнийорганических соединений соответствующих бромгептанов.

Уравнения (1)—(3) справедливы в том случае, если состав образующегося метана определяется только реакцией СНз с гептаном. Как показали проверочные опыты, удельная активность метана не зависит от глубины разложения

Таблица 1

T-pa, °C	Место по- метки гептана	Удельн. акти ния вещ-ва в имп./ми	$k_i^{\mathrm{T}}/\frac{1}{2}$	
	тритием	гептан	метан	
	-1-	85 100 + 3000	38+2	0,103±0,006
85	-2-	48 500 ± 600	211 = 2	1
75	-3-	11230 ± 260	48,4±0,8	$0,99 \pm 0,03$
, 0	-3-	11 230 <u>±</u> 260	$43,2\pm0,8$	_
70	-1-	85 100±3000 48 500±600	$\begin{bmatrix} 28,7 \pm 0,4 \\ 166 + 1 \end{bmatrix}$	$0,098 \pm 0,003$
65	-3-	11 230 ± 260	40,4±0,6	
	-3-	11 230 <u>±</u> 260	$36,3\pm0,5$	_
55	-1-	85 100±3000	19,0±0,8	
	-2-	$ 48500\pm600$ 11230 ± 260	133+3	1,04+0.04
	-4-	21 000 ± 600		1,04±0,04
			1	

перекиси. Это означает, что метаном, образующимся при реакции метильных радикалов с продуктами реакции и самой перекисью ацетила, можно

пренебречь.

В табл. 1 даны основные результаты опытов* и приведены средние значения удельных активностей, полученных в нескольких параллельных опытах. Ошибки везде средние квадратичные. Величина константы скорости $k_2^{\rm T}$ отрыва атомов трития от гептана-2-t принята за единицу.

При обработке методом наименьших квадратов результатов индиви-

дуальных опытов по уравнению

$$\lg\left(\frac{I_{\mathbf{M}}}{I_{\mathbf{r}}}\right)_{i} = \lg\frac{A_{i}^{\mathsf{T}}}{A_{\sigma}^{\mathsf{H}}} - (E_{i}^{\mathsf{T}} - E_{\sigma}^{\mathsf{H}}) \lg\frac{e}{RT}, \tag{4}$$

где $A_{\sigma}^{\rm H}$ — предэкспоненциальный фактор и $E_{\sigma}^{\rm H}$ — эффективная энергия активации суммарной константы реакции (I) с μ -гептаном $k_{\sigma}^{\rm H} = \sum_{i=1}^4 k_i \, n_i$, получаем (см. табл. 2), что

$$k_1^{\mathrm{T}}/k_2^{\mathrm{T}} = 0.96 \, e^{-1570/R \, T}, \quad k_2^{\mathrm{T}}/k_3^{\mathrm{T}} = 0.69 \, e^{-270/R \, T}.$$

Таблица 2

Углеводород	$\lg \frac{A_i^{\mathrm{T}}}{A_{\sigma}^{\mathrm{H}}}$	$E_i^{ m T}$ — $E_{\sigma}^{ m H}$, кал/моль	$\lg \frac{A_i^{\rm T}}{A_2^{\rm T}}$	$E_i^{T} - E_2^{T}$, кал/моль
Гептан-1- <i>t</i> Гептан-2- <i>t</i> Гептан-3- <i>t</i>	-0,22±0,29 -0,20±0,07 -0,36±0,09	5120±460 3550±110 3280±150	$ \begin{array}{c c} -0.02 \pm 0.30 \\ -0.16 \pm 0.11 \end{array} $	1570±480 —270±190

^{*} Часть опытов с гептанами-2-t и -3-t выполнены О. Б. Месиневой.

Расчет по уравнению (4) можно производить несмотря на то, что k_{σ}^{H} является суммой констант, поскольку в случае гептанов-1,-2-t и -3-t зависимость $\lg(I_{\text{м}}/I_{\text{г}})$ от обратной температуры является линейной, как это

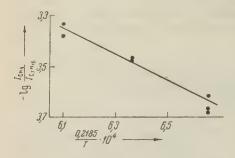


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения удельных активностей метана к удельной активности гептана-1-t от абсолютной температуры T

видно из рис. 1 и 2. Это означает, что в рассматриваемом интервале температур $E_{\sigma}^{\rm H}$ практически постоянна. Поскольку реакционная способность всех вторичных С — Т-связей, а следовательно, и С — Н-связей в изученном интервале температур практически одинакова, то по всем величинам отношений $I_{\rm M}/I_{\rm F}$ для гептанов-2-t и -3-t одновременно можно рассчитать усредненный кинетический изотопный эффект для вторичных связей t-гептана, который равен:

$$(k^{\rm H}/k^{\rm T})_{\rm BTOP} = 0.20 \, e^{-3400/RT}$$

Эта величина совпадает с величиной кинетического изотопного эффекта для циклогептана (6).

Согласно полученным в настоящей работе величинам $k_i^{\mathrm{T}}/k_2^{\mathrm{T}}$ скорости отрыва атомов трития и, очевидно, атомов водорода для всех вторичных

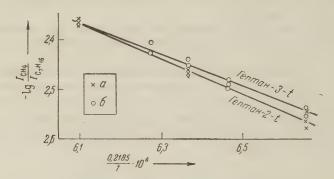


Рис. 2. Зависимость логарифма отношения удельных активностей метана к удельным активностям гептана-2-t (σ) от абсолютной температуры T

C-H (C-T)-связей μ -гептана одинаковы (с точностью до 10%) в интервале температур $10-220^\circ$, что является прямым указанием на одинаковую реакционную способность всех вторичных C-H-связей μ -парафинов в радикальных реакциях, по крайней мере, в указанном интервале температур.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 11 III 1959

ЦИТИРОВАНЬ АЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Asinger, G. Geisler, H. Eckoldt, Ber., 89, 1037 (1956). ² J. L. Benton, M. M. Wirth, Nature, 171, 269 (1953). ³ A. H. Башкиров, В. В. Камзолкин и др., ДАЬ, 119, 705 (1958). ⁴ E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, 2 ed., N. Y., 1954. ⁵ В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Научн. докл. Высш. школы, Хим., 320 (1958). ⁶ В. Л. Антоновский, И. В. Березин, там же, 731 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. М. ВДОВЕНКО и В. А. ЩЕРБАКОВ

ПАРАМАГНЕТИЗМ РАДИОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

В результате радиолитических реакций в растворах образуется большое число ионов, молекул и радикалов. По-видимому, значительная часть промежуточных соединений и продуктов реакций радиолиза парамагнитна. Поэтому изучение магнитных свойств таких растворов представляет особый

интерес (1). Целью работы явилось исследование характера магнитных свойств водных растворов, облученных растворенными в них радиоактивными изотопами или изолированным от раствора источником β , γ -излучения, и величины их влияния на время спинрешеточной релаксации $T_{\rm 1}$ протонов воды. Последнее является параметром, определяющим при некоторых условиях интенсивность сигнала ядерного магнитного резонанса. Обратно пропорциональное интенсивности сигнала время T_1 , т. е. время установления термодинамического равновесия между системой спинов протонов, в данном случае, и массой раствора, «решеткой», очень чувствительно, как известно $(^2)$, к присутствию парамагнитных примесей в растворах (особенно для тех, в которых имеется интенсивный протонный обмен).

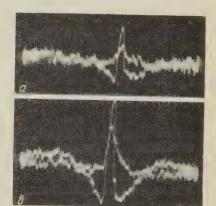


Рис. 1. Фото осциллограмм: a-1% раствор щавелевой кислоты, $b-Zr^{95}$ в $1\%H_2C_2O_4$

В литературе таких работ не имеется. Настоящее сообщение посвящено

изложению предварительных результатов.

Определение относительных изменений времени релаксации протонов проводилось на созданной нами установке, представляющей собой некоторое видоизменение спектрометра Паунда — Найта (3). Сигналы протонного резонанса наблюдались и измерялись на осциллографе или катодным вольтметром. Магнитное поле создавалось постоянным магнитом (~3080 гаусс).

Методика относительных измерений T_1 в целом аналогична описанной Ривкиндом (4 , 5). Все растворы готовились на бидистиллате воды. Квалификация применявшихся изотопов, согласно паспортам Союзреактивсбыта х. ч. и р. х. ч. Внешнее облучение производилось источником Eu 152,154 (\sim 40 м Cu), запаянным в маленькую ампулу и помещавшимся непосредствен-

но в раствор.

Результаты наблюдений растворов, содержащих различные изотопы, приведены в табл. 1. В качестве стандартов (чтобы избежать влияния электропроводности и повысить точность измерений) всегда применялись растворы, состав которых соответствовал в каждом случае составу раствора, содержащего радиоактивный изотоп. Отношение сигнала такого раствора к сигналу от исследуемого раствора — $A/A_{\rm cr}$ — служит в табл. 1 мерой уменьшения T_1 . Мощности доз (P) для β , γ -излучений рассчитаны в прибли-

жении «сфера, заполненная β , γ -активным веществом»; для изолированного источника $Eu^{152, 154}$ использовано для расчета приближение «точечный источник» (см. К. К. Аглинцев (6)). Максимальная погрешность в определении отношения $A/A_{\rm cr}$ около 15%. (Использование единого стандарта, например 1N H_2SO_4 , увеличивает погрешность до 25%.) Погрешность в определении P составляет 10-15%. На рис. 1 приведены для качественного сравнения фото осциллограмм различных сигналов.

Таблица 1

№№ пп.	Изотоп	Состав раствора	Актив- ность мСи/мл	Р в, фэр/час	<i>Р</i> фэр/час	Продол- житель- ность об- лучения	D·10-6,	A/A _{cT}
1	Na ²⁴	Hac. NaCl в 10% H₂SO₄	75	260 600	269,4	46 час.	4,99	17,0
2	S ³⁵	1 <i>N</i> H ₂ SO ₄ 0,9 <i>N</i> H ₂ SO ₄	2,2 45,8	1080 22 380		272 дн. 20 дн.	2,28 10,16	4,0 11,8
3	Sr ⁸⁹	Sr(NO ₃) ₂ B 1 N HNO ₃	20,0	75 000		180 дн.	119,48	4,0
4	Zr ⁹⁵	Zr(C ₂ O ₄) ₂ в 1% H ₂ C ₂ O ₄	30,6	11 570	787,6	85 дн.	16,57	25,5
5	Cd ¹¹⁵	CdCl ₂ в 0,2 N HCl	0,4	16 100	0,1	154 дн.	22,03	4,7
6	Eu ¹⁵² ,154	0,5 N HClO4	~40	51,0	22,5	150 час.	0,01	5,9

Как видно из табл. 1, присутствие активности в растворе производит уменьшение T_1 (возрастание отношения $A/A_{\rm cr}$), которое далеко выходит за погрешность эксперимента.

Наблюдавшееся уменьшение T_1 не могли обусловить ни взятые нами соединения (все они диамагнитны), ни продукты распада изотопов, могу-

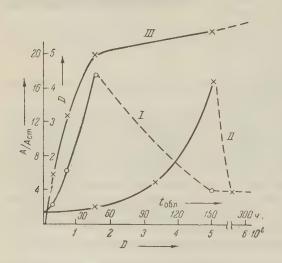


Рис. 2. I — изменение $A/A_{\rm CT}$ вовремени при облучении, II — изменение $A/A_{\rm CT}$ от дозы, III — рост дозы во времени. Насыщенный раствор NaCl в 10% ${\rm H_2SO_4}$

щие, вероятно, быть парамагнитными, так как содержание изотопов в растворах не превышало 10^{-10} г/мл (табл. 1). Такие концентрации парамагнетиков лежат за нижним пределом чувствительности нашей установки. Кроме того, об этом же говорят опыты с изолированным от раствора источником $Eu^{152,154}$.

Если бы все же обнаруженное уменьшение T_1 обусловливалось случайными парамагнитными примесями в исходных растворах и солях, вносимых в растворы вместе с активностью, то оно должно было бы проявиться сразу при введении активности. С целью выяснения этого были поставлены опыты с Na^{24} , иллюстрируемые рис. 2, ко-

торый показывает изменение отношения $A/A_{\rm cr}$ во времени от дозы (D) для растворов NaCl — 10% H_2SO_4 и нарастание дозы во времени.

Сначала наблюдается совершенно отчетливый рост сигнала, затем эчень медленное его падение (несмотря на то, что доза D продолжала расти; в опытах с Na^{24} мы не получили $A/A_{\rm cr}=1$ даже через 360 час.). Аналогичные результаты были получены несколько иным путем — разбавлением растворов Zr^{95} , S^{35} и др.; сигнал сначала падал в соответствии с разбавлением, а затем увеличивался со скоростью, пропорциональной мощности дозы P, до величины, которая обычно очень точно совпадала величиной, полученной до разбавления. Это указывает, что уменьшение V_1 происходит в растворе именно под действием активности.

Новое свойство растворов довольно устойчиво. Об этом говорят уже упоминавшиеся опыты с растворами, обтученными $Eu^{152,154}$. Сигнал от раствора 0,5 N HClO₄, облученного $Eu^{152,154}$, не изменялся заметно вообще в течение нескольких суток. Ни в первый момент внесения активности в раствор (рис. 2), ни в момент извлечения активности после облучения раствора (например, удаление источника с европием) не наблюдалось ни увеличения ни падения сигнала. Рис. З иллюстрирует постоянство сигнала от раствора 0,5 N HClO₄, облученного европием, в

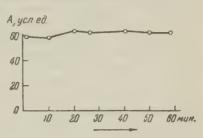


Рис. 3. Изменение $A/A_{\rm CT}$ во времени после облучения «Внешнее» облучение раствора 0,5 N HClO $_4$ источником ${\rm Eu^{152}}, {\rm ^{154}}$

течение первого часа после удаления источника. Небольшое возрастание может быть отнесено к влиянию кислорода воздуха. Продувание воздуха через пробу с бидистиллятом, предварительно освобожденным от кислорода, приводило к незначительному (\sim на 10%) возрастанию сигнала воды: влияние магнитного момента кислорода μ на T_1 воды было отмечено Джилотто (7), обнаружившим, что эффективный магнитный момент кислорода $\mu_{\rm 3\Phi}$ в воде равен 1,2 $\mu_{\rm B}$, где $\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора. Нагревание растворов (как содержащих активность, так и облученных изолированным источником) не приводило к заметному увеличению скорости уменьшения сигнала (величина сигнала падала при \sim 90° в среднем на 15%). После нагрева, иногда неоднократного, до 100° величина сигнала неизменно возвращалась к первоначальному значению.

Попытка объяснения рассмотренных результатов изменением основных величин, определяющих T_1 воды при отсутствии в ней парамагнитных примесей (число ядер в 1 см³, вязкость, расстояние между соседними протонами r_0 , вращательная подвижность) (8) не оправдывает себя. Действительно, как показывает приближенный расчет, в результате радиолиза должно было бы произойти колоссальное сжатие раствора (r_0 должно уменьшиться более чем на четверть от первоначальной величины) или необъяснимое уменьшение вращательной подвижности молекул воды (в наших опытах не было отмечено увеличения вязкости, а число протонов, по су-

ществу, не менялось).

Поэтому нам представляется наиболее естественным объяснить обнаруженное явление возникновением при радиолизе растворов парамагнитных

настиц.

На основании известных соотношений, предложенных Козыревым и Ривкиндом (5), были вычислены концентрации парамагнетика, которые могут соответствовать наблюдающемуся укорочению T_1 в предположении, что его $\mu_{9\Phi}$ лежит в пределах от 1 до 3 $\mu_{\rm B}$. Концентрации оказались лежащими в области $10^{-4}-10^{-2}~M$ для растворов, содержащих ${\rm S}^{36}$ и ${\rm Zr}^{95}$ (${\rm N}^{12}{\rm N}^{12}$ 2, 4, табл. 1), и в области $10^{-6}~M$ и выше (в зависимости от дозы) для раствора, облученного источником с европием (градуировка была произведена по хлориду марганца с $\mu_{9\Phi}=\mu_{\rm cr}=5,9~\mu_{\rm B}\,(^4)$).

Поскольку величина $A/A_{\rm ct}$ достигала спустя некоторое время посто-

янной величины (рис. 2, I) большей единицы, можно предполагать, что

часть парамагнитных частиц — стабильные соединения.

Однако вклад в уменьшение T_1 может быть сделан также и радикалами, образующимися в результате радиолиза воды и компонент раствора. О присутствии их и о величине этого вклада говорит, вероятно, ниспадающая часть рис. 2, I. Ход этой кривой во времени указывает, по-видимому, на стабилизацию радикалов в растворе, о силе которой свидетельствует постоянство величины сигнала до и после нагревания растворов.

Вопрос о стабилизации радикалов качественно рассмотрен в ряде работ, например $(^1, ^9)$ и др. Недавно Голден $(^{10})$ теоретически рассмотрел на основе различных моделей возможности стабилизации свободных радикалов в

конденсированных фазах путем их изоляции друг от друга.

Используя параметры, характеризующие стационарные условия облучения, приведенные в работе J. L. Magee (11),были оценены концентрации радикалов HO и HO $_2$, которые могли бы образоваться в наших условиях; они оказались лежащими в той же области концентраций, которая была вычислена выше для гипотетических парамагнитных частиц (например, для дозы $D=10^7$ фэр концентрация HO оказалась $6.4\cdot 10^{-4}$ M, а концентрация HO $_2$ — $1.5\cdot 10^{-3}$ M). Следует заметить, что при облучении чистой воды источником $\mathrm{Eu^{152}},^{154}$ нами не было отмечено роста отношения $A/A_{\mathrm{ст}}$ вплоть до дозы $2\cdot 10^4$ фэр. В то же время, раствор 1,91 M NaOH уже при дозе 5000 фэр увеличил сигнал в 2.2—2.5 раза (дальнейшего увеличения до дозы $4.3\cdot 10^4$ фэр — более не наблюдалось).

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина Академии наук СССР Поступило 21 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Z. G. Szabo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **3**, 139 (1953). ² N. Bloembergen, R. V. Pound, E. M. Purcell, Phys. Rev., **73**, 679 (1948). ³ R. V. Pound, W. D. Knight, Rev. Sci. Instr., **21**, 219 (1950). ⁴ A. И. Ривкинд, ЖНХ, **2**, 1263 (1957). ⁵ Б. М. Козырев, А. И. Ривкинд, ЖЭТФ, **27**, 69 (1954). ⁶ К. К. Аглинцев. Экспериментальные основы дозиметрии и дозиметрическая аппаратура, Л., 1957. ⁷ G. Ghiarotti, L. Giulotto, Phys. Rev., **93**, 1241 (1954). ⁸ Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, М., 1957. ⁹ Н. Н. Семенов, Онекоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1954, стр. 154. ¹⁰ S. Golden, J. Chem. Phys., **29**, 61 (1958). ¹¹ J. L. Magee, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3270 (1951).

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 127, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. ГАЛЬПЕРИН, В. М. МАЛЬЦЕВ и П. Ф. ПОХИЛ

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАМЕН КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 III 1959)

Важным параметром, знание которого необходимо для более глубокого понимания механизма горения пороховых систем, является температура факела пламени. Предлагаемая нами здесь методика измерения температуры пламени основана на методе сине-красного отношения (1-3), который применен для пламен, излучающих сплошной спектр в видимой области. Как известно, для определения истинной температуры пламени порохового образца по его высоте необходимо знать относительные яркости двух длин волн

(синей и красной) и поглощательную способность пламени для этих

же длин волн.

В результате большого числа работ (4), проведенных в области физики электрического разряда в газах, оказалось возможным применить мощный постоянный источник света (ксеноновая лампа) для определения поглощательной способности пламени.

На блок-схеме (рис.1) показана установка, с помощью которой была определена температура пламени порохового образца. Б—бсмба, предназначена для сжи-

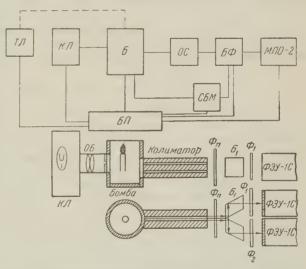


Рис. 1. Схема установки: ${\cal O}_1$ — красный фильтр, ${\cal O}_2$ — синий фильтр ${\cal O}_\pi$ — платиновый фильтр, ${\cal B}$ — бипризма ${\cal O}{\cal B}$ — объектив. Остальные обозначения даны в тексте.

гания порохового образца при давлениях до 150 атм. Описание бомбы дано в работе (5). TJ — банд-лампа вольфрамовая служит для калибровки всей оптической системы; KJ — ксеноновая лампа СВДШ-1000, предназначена для определения поглощательной способности пламени. OC — оптическая система: коллиматор, бипризма, объектив, светофильтры. $E\Phi$ — блок фотоумножителей, предназначен для преобразования световых потоков в электрические сигналы. МПО-2 — осциллограф, служит для регистрации сигналов с блока фотоумножителей. CEM — система базисной метки, предназначена для регистрации момента подхода основания пламени к проекции щели коллиматора на пороховом образце. $E\Pi$ — блок питания.

Образец нитроглицеринового пороха Н диаметром 7 мм с бронированной поверхностью устанавливался в бомбе и поджигался с торца нихромовой проволочкой. Напротив окна бомбы установлен коллиматор с двумя щелями — основной и вспомогательной. Коллиматор представляет собой стальное тело длиной 200 мл с двумя щелями (почерненными плоскостями) высотой 0,1 мм, шириной 6 мм. Оптическая система снабжена бипризмой, которая раздваивает рабочий поток. Оба световых потока, пройдя через соответствующие фильтры (синий и красный) попадают на блок фотоумножителя.

Коллиматорная щель выделяет в каждый момент времени узкую поверхность пламени, двигающуюся сверху вниз в плоскости, перпендикулярной к щели коллиматора. Таким образом, на блок фотоумножителей поступает



Рис. 2. График температуры факела пламени в зависимости от давления

световой поток, амплитуда которого во времени соответствует свечению определенной узкой линии поверхности пламени. Для того чтобы связать свечение пламени в определенных точках поверхности с изменением светового потока во времени, необходимо знать скорость горения порохового образца, скорость записи на шлейфном осциллографе и момент нахождения у щели определенной,

заранее известной точки пламени. Зная расстояние между щелями (в нашем случае оно равно 20 мм) и время перемещения определенной точки пламени (например, вершины) от одной щели к другой, можно определить скорость горения пороха. Определение поглощательной способности пламени осуществляется путем просвечивания пламени мощной, постоянной по яркости ксеноновой лампой KJ (рис. 1). Световой поток от ксеноновой лампы диафрагмировался и фокусировался на рабочую щель коллиматора.

Экспериментальные результаты

Из работы (⁶) известно, что горение пороха — процесс многостадийный. Начальная стадия горения осуществляется в реакционном слое конденсированной фазы пороха, в котором протекает суммарно экзотермический процесс разложения меньшей части конденсированного вещества и диспер-

гирование большей части конденсированного вещества реакционного слоя. Таким образом, начальная стадия горения завершается образованием дымогазовой горючей смеси при горении пироксилинового пороха или образованием пародымогазовой смеси при горении нитроглицеринового пороха. Образующаяся дымогазовая смесь сгорает в зоне над поверхностью пороха в определенных условиях до конечных продуктов горения. Ширина зоны горения и полнота сгорания дымогазовой смеси зависят от давления окружающей атмосферы. Экспериментально установлено, что для нитроглицеринового пороха Н полнота сгорания достигается при давлении $P = 50 - 60 \text{ к} \Gamma/\text{см}^2$ (в инертной атмосфере). С помощью разработанной установки нами измерена температура факела пламени нитроглицеринового пороха Н в зависимости

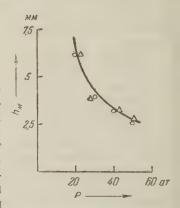


Рис. 3. График зависимости между расстоянием $h_{_{
m M}}$ и давлением

от давления и результаты опытов показаны на рис. 2. Из полученных экспериментальных данных следует, что с повышением давления температура пламени увеличивается и достигает максимального значения $T=2200^\circ$ K при давлении P=50 к $\Gamma/{\rm cm}^2$.

Дальнейшее повышение давления до $P=150~{\rm k\Gamma/cm^2}$ не приводит к изменению максимальной температуры пламени, что полностью согласуется с результатами исследования зависимости теплоты горения нитроглицери-

нового пороха Н от давления (6).

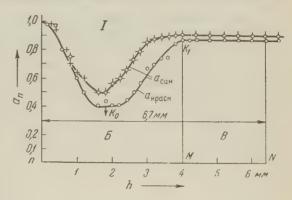
С ростом давления, как видно из рис. 3, расстояние между максимальной температурой пламени и поверхностью пороха значительно уменьшается, так например, при $P=20\,\mathrm{k}\Gamma/\mathrm{cm}^2$ $h_\mathrm{M}=6.2\,\mathrm{mm}$ и при $P=50\,\mathrm{k}\Gamma/\mathrm{cm}^2$, когда достигается полнота горения пороха, расстояние становится равным $h_\mathrm{M}=2.7\,\mathrm{mm}$.

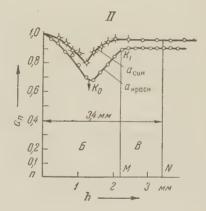
Вопрос о том, по какому закону изменяется ширина зоны горения дымогазовой смеси $h_{\rm M}$ в области давлений выше 50—60 кГ см 2 эксперимен-

тально еще не исследован. Разработанная установка позволяет также изучить поглощательную способность пламени по его высоте a=f(e) в зависимости от давления. Полученные результаты при-

ведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что поглощательная способность дымогазовой смеси по высоте пламени различна. Tак, например, при P=20кГ/см² поглощательная способность имеет минимальное значение $a_{\kappa} = 0.4$, $a_{\rm c} = 0.5$ на расстоянии от поверхности пороха ~ 2 мм (в точке k_0). Как ниже, так и выше точки k_0 поглощательная способность дымогазовой смеси увеличивается и в зоне B, соответствующей максимальной температуре пламени, имеет постоянное значение $a_{\kappa} = 0,9$; $a_{\rm c} = 0,97.$ С увеличением давления зоны горения уменьшаются и поэтому при P= $=50 \text{ кг/см}^2$ минимальные значения $a_{\rm K} = 0.7$ и $a_{\rm c} = 0.8$ достигаются на расстоянии \sim 1,2 мм, а в зоне, соответствующей максимальной тем-





 $\rm P_{HC}.$ 4. График зависимости поглощательной способности дымогазовой смеси $a_{\rm II}$ по высоте пламени от давления. I—при Р—20 атм., II—при Р—50 атм.

пературе, поглощательная способность пламени такая же, как и при $P = \frac{20 \text{ m} \Gamma / \text{cm}^2}{2}$

 $=20 \text{ k}\Gamma/\text{cm}^2$.

Полученные экспериментальные результаты представляют большой интерес и находятся в полном согласии с новым представлением о механизме горения порохов (в). Начальная стадия горения, протекающая в конденсированной фазе, завершается образованием дымогазовой горючей смеси, догорающей затем над поверхностью пороха при определенных условиях до конечных продуктов горения. Очевидно, что в момент образования дымогазовой смеси, вблизи поверхности пороха концентрация дыма (аэрозольных частиц) большая, поэтому степень поглощения света, проходящего от внешнего источника через дымогазовую смесь (факел пламени) значительная. В зоне дымогазовой смеси протекают гетерогенно-гомогенные реакции, и следовательно, весовая и частичная концентрация дыма по высоте зоны над поверхностью пороха уменьшается и соответственно увели-

чивается прозрачность дымогазовой смеси. Одновременно в процессе горения увеличивается как температура по высоте зоны дымогазовой смеси, так и количество аэрозольных частиц, богатых углеродом (сажа). Этот фактор приводит к увеличению поглощательной способности пламени.

Оба же указанных фактора и обусловливают наличие максимума прозрачности пламени на определенном расстоянии от поверхности пороха, изменяющемся по абсолютной величине при различных давлениях.

Институт химической физики Академии наук СССР Поступило 10 III 1959

цитированная литература

¹ Н. Н. Соболев, Тр. ФИАН, 7, 1956. ² Ф. П. Банди, Х. М. Стронг. Физические измерения в газовой динамике и при горении, глава IX.М., 1957. ³ А. Е. Қадышевич, Сборн. статей, Измерение температур пламен, 1954. ⁴ Д. А. Гоухберг, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1949). ⁵ П. Ф. Похил, Сборн. Физика взрыва. № 2, 1953. ⁶ П. Ф. Похил, Док. диссертация, М., 1954.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ИВАНОВ-ОМСКИЙ и Б. Т. КОЛОМИЕЦ

ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОТ СОСТАВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ Insb — Gasb

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 2 III 1959)

Ширина запрещенной зоны является одним из важнейших параметров ещества с точки зрения его полупроводниковых свойств. В твердых растворах замещения принято связывать зависимость ширины запрещенной зоны от состава со структурой энергетических зон исходных компонент раствора. Если последние имеют различную структуру, то изменение ширины запреценной зоны при изменении состава сплава носит сложный характер. Пособный, случай например, имеет место в сплавах кремния с германием.

Ізвестны две попытки определить ширину запрещенной зоны в твердых растворах InSb c GaSb. Блэйкмор (1) нашел, что резульгаты определения ширины запрещенной зоны по температурному ходу проводимости и эффекга Холла, а также из спектрального распределения фотопроводимости, можно представить выражением $\Delta E = 0.265 +$ $+1,1\cdot 10^{-3}$ T эв, где ΔE — шиоина запрещенной зоны при 0° K, а T — абсолютная температура. Измерения проводились на материале, который был приготовлен зонной плавкой сплава исходного состава 50% InSb, 50% GaSb. Зонная плавка твер-

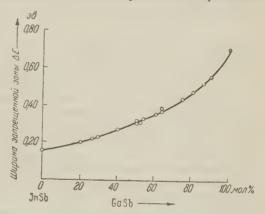


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора в системе InSb — GaSb

дого раствора приводит, как известно, к изменению его состава, тем не менее в указанной работе не содержится анализа состава и степени равновесности сплава, что весьма снижает ценность полученных результатов. С. Колм и др. (²), измерив оптическое поглощение на ряде сплавов системы InSb—GaSb, отмечают, что все сплавы, за исключением одного, были не однофазными, и вследствие этого не приводят количественных результатов.

Нами было произведено определение зависимости ширины запрещенной воны от состава твердого раствора InSb с GaSb по измерению оптического пропускания. Сплавы готовились зонным выравниванием (3) и представляли собой однофазные крупнокристаллические слитки. Контроль гомогенности осуществлялся при помощи рентгеновского и микроструктурного анализов. По дебаеграммам рассчитывался параметр решетки сплавов, использовавшихся для приготовления образцов, и на основании выполнимости закона Вегарда в исследуемой системе (4,5) определялся состав сплава. Образцы шлифовались и полировались до толщины порядка 100 µ при площади 20—30 мм². Измерения пропускания производились на двухлучевом инфракрас-

ном спектрометре ИКС-14. Абсолютное значение пропускания для лучших образцов достигало 30%. По кривым пропускания определялся край полосы поглощения в точке начала поглощения. Как видно из рис. 1, ширина запрещенной зоны монотонно и нелинейно возрастает с увеличением содержания GaSb в растворе. Полученные значения ширины запрещенной зоны ΔE (при комнатной температуре) можно сопоставить с шириной запрещенной зоны, определенной из электрических измерений (ΔE при 0° K), если известна зависимость ширины запрещенной зоны от температуры. Для сплава состава 50% InSb, 50% GaSb эта зависимость была определена по

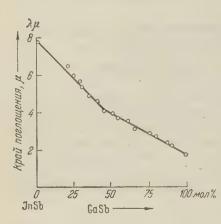


Рис. 2. Зависимость края полосы поглощения от состава твердого раствора в системе InSb — GaSb

смещению края полосы поглощения с температурой в области температур 77—300° К. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны dE/dT оказался равным — $4,5 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Ширина запрещенной зоны, определенная нами из температурного хода проводимости и эффекта Холла, для указанного состава равна 0,45 эв, а по оптическим измерениям 0,33 эв. Нетрудно убедиться, что при учете полученного значения dE/dT величины оптической и термической ширины запрещенной зоны хорошо совпадают. Как видно из приведенных данных, наши результаты отличаются от результатов Блейкмора как по абсолютной величине ширины запрещенной зоны, так и по знаку и величине температурного коэффициента ширины запрещенной зоны.

Анализируя характер зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора в системе InSb — GaSb, мы представили эту зависимость в другом масштабе. На рис. 2 по оси ординат отложены значения длин волн, соответствующие точно краю поглощения, что равносильно выбору гиперболического масштаба для значений ширины запрещенной зоны. Такая операция, как это видно из рис. 2, позволяет выявить различие в характере зависимости ширины запрещенной зоны от состава раствора в разных областях составов. Последнее обстоятельство может указывать, по аналогии со сплавами кремния с германием, на различие зонных структур исходных бинарных компонент InSb и GaSb. Авторы считают, что интерпретация полученных результатов должна быть отложена до более детального исследования системы InSb — GaSb и выяснения структуры энергетических зон исходных бинарных компонент.

Физико-технический институт Академии наук СССР Поступило 23 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 J. S. Blakemore, Canad. J. Phys., 35, 91 (1957). ² С. Кол еt al., Phys. Rev., 108, 965 (1957). ³ В. И. Иванов-Омский, Б. Т. Коломиец, Физ. твердого тела, 1, 913 (1959). ⁴ Н. А. Горюнова, Н. Н. Федорова, ЖТФ, 25, 1339 (1955). ⁵ J. C. Wooley et al., Proc. Phys. Soc., B, 67, 1339 (1956).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. М. КОГАРКО, М. И. ДЕВИШЕВ и В. Я. БАСЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ В ПОТОКЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 20 І 1959)

Из теории горения известно, что механизм распространения пламени связан с передачей из зоны горения в исходную смесь тепла и активных частиц. Активные частицы, диффундирующие в исходную смесь, вступают в химическое взаимодействие с компонентами смеси и тем самым способствуют перемещению зоны реакции. Часть активных частиц, остающаяся в продуктах реакции, спустя некоторое время после завершения реакции рекомбинирует в молекулы и тем самым теряет свою активность.

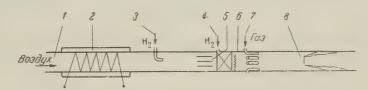


Рис. 1. Принципиальная схема опыта. 1 — труба; 2 — электрическая печь; 3, 4 — водородные диффузионные горелки; δ — направляющее устройство; δ — камера сгорания; 7 — смеситель; δ — плохо обтекаемое тело

Целью нашей работы было исследование влияния активных частиц, находящихся в продуктах реакции и существующих в течение времени рекомбинации, на ускорение протекания химических реакций в процессах воспламенения и горения. Активные частицы, образующиеся в диффузионном пламени водорода, вводились в исследуемые процессы через разные

промежутки времени после их образования.

Опыты проводились в потоке воздуха в трубе диаметром 45 мм, оканчивающейся камерой горения с сечением 70×40 мм. Принципиальная схема опыта приведена на рис. 1. В опытах по исследованию воспламенения одиночная порция исследуемого газа (пара) вводилась в поток горячего воздуха на разных расстояниях L за зоной диффузионного пламени водорода. В опытах по исследованию устойчивости пламени за плохо обтекаемым телом горючий газ через специальный смеситель вводился непрерывно. Подогрев воздуха осуществлялся посредством электрической печи и диффузионного пламени водорода, подаваемого через горелку 3 или 4. Такая комбинация позволяет сохранять одинаковой концентрацию O_2 и температуру при разных положениях диффузионной горелки. Во всех опытах зона диффузионного пламени заканчивалась до места впуска газа, что проверялось химическим анализом.

Спектроскопически методом линейчатого поглощения В. Н. Кондратьева (1) была измерена концентрация гидроксила ОН на разных расстояниях от диффузионного пламени водорода (см. табл. 1). Из данных таблицы сле-

№№ Опытов	Т-ра в °С	Коэффициенты поглощения				Попилати	
		Q ₁ (7/2)	Q1 (9/2)	Q ₁ (13/2)	Q ₁ (15/2)	Парциальн. давл. ОН в мм расчет	
Расстояние от водородной горелки до точки измерения 250 мм							
1 2 3 4	1010 1050 1065 1090	$ \begin{array}{c c} 0,11 \\ 0,17 \\ 0,11 \\ 0,19 \end{array} $	0,08 0,165 0,14 0,2	0,08 0,135 0,16 0,25	0,1 0,13 0,14 0,18	0,095 0,154 0,14 0,175	
Расстояние от водородной горелки до точки измерения 650 мм (средн. значения)							
5—7	1090	0,012	0,0233	0,0166	0,02	0,014	

дует, что концентрация гидроксила изменяется примерно в 10 раз при увеличении времени от 8 мсек до 35 мсек после начала истечения водорода из диффузионной горелки.

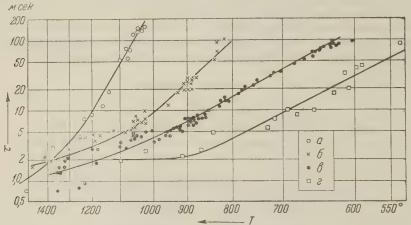


Рис. 2. Задержки воспламенения для метана при различных расстояниях L до диффузионной горелки. a-650 мм, b-400 мм, b-250 мм, c-150 мм

Исследование воспламенения метана в потоке нагретого воздуха показало, что в случае впуска газа на разных расстояниях от диффузионной горелки воспламенение происходит при разных температурах; при крайних положениях горелки начиная соответственно с 500 и 1000° . Аналогично меняются задержки воспламенения; максимальный диапазон изменения τ от 2 до 200 мсек при одинаковых температурах и концентрациях O_2 (рис. 2).

Примерно такие же результаты получены в опытах с *н*-бутаном, изооктаном и *н*-гептаном. Следует также отметить, что при разных начальных концентрациях активных частиц кажущаяся энергия активации сильно изменяется для одного и того же топлива, например для метана от 71 до 19 ккал/моль.

Результаты опытов по исследованию границ срыва пламени с плохо обтекаемого тела для городского газа (метана) и пропана для различных температур потока представлены на рис. 3 и 4. На оси ординат отложены скорости потока смеси в м/сек, по оси абсцисс состав смеси α для бедных смесей и $^{1}/_{\alpha}$ для богатых смесей.

Концентрация кислорода в смеси после частичного израсходования его в диффузионном пламени водорода при различных температурах потока, составляла (в процентах): при 25° 21; при 120° 20,2; при 230° 19,5; при 350° 18,8 при 480° 18 и при 550° 17,5.

Из графиков видно, что границы срыва пламени при малой концентраии активных частиц в смеси (диффузионное пламя находится на расстояии L=3000 мм) с повышением температуры расширяются сравнительно гало. В случае, когда диффузионное пламя находится на расстоянии

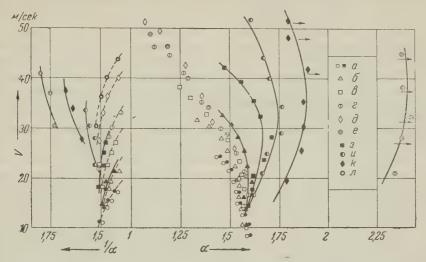


Рис. 3. Пределы срыва для городского газа при различных начальных температурах потока. $L=3000\,$ мм: $a-25^\circ$, две серии опытов (без подогрева); $b-120^\circ$, $e-230^\circ$, $a-480^\circ$, $a-550^\circ$; $b-230^\circ$, $a-230^\circ$, $a-350^\circ$, $a-480^\circ$, $a-550^\circ$

. = 200 мм от места впуска исследуемого газа, границы срыва пламени вначительно расширяются с повышением температуры как для богатых,

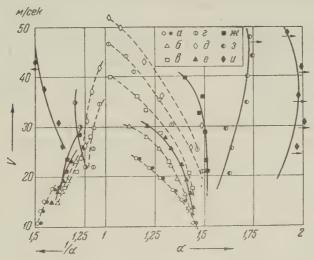


Рис. 4. Пределы срыва для пропана при различных начальных температурах потока. $L=3000\,$ мм: $a-25^\circ$, две серии опытов (без подогрева); $b=120^\circ$, $b=230^\circ$, b=2

так и для бедных смесей. При повышенной концентрации активных частиц данной температуре подогрева смеси с увеличением скорости потока наблюдаемый эффект увеличивается.

Нам представляется, что результаты настоящего исследования могут быть наилучшим образом поняты исходя из цепной теории, развитой

Н. Н. Семеновым (²) и его школой.

Как показали наши измерения, за диффузионным пламенем водорода имеется повышенная концентрация гидроксила (а следовательно, и других активных частиц, например атомов О и Н), которая быстро уменьшается с течением времени. Поэтому резкое, почти на два порядка, сокращение длительности периода индукции при одной и той же температуре смеси объясняется увеличением общей скорости химических реакций при наличии в смеси большой концентрации активных частиц. Для одного и того же периода индукции это приводит к снижению температуры воспламенения с 1000 до 500°. Снижение кажущейся энергии активации при увеличении концентрации активных частиц, вероятно, связано с уменьшением участия в суммарном химическом процессе реакций самозарождения, требующих больших энергий активации.

Существенное улучшение пределов устойчивого горения при наличии в смеси активных частиц, по-видимому, является следствием сокращения времени, необходимого для воспламенения на границе рециркуляционной зоны. Следует иметь в виду, что после поступления горючего газа в поток воздуха в смеси еще до плохо обтекаемого тела под воздействием этих частиц начинают развиваться без заметного повышения температуры химиче-

ские процессы.

С повышением температуры смеси эффект улучшения устойчивости возрастает, так как увеличивается начальная концентрация активных частиц, меньшая доля их гибнет вследствие рекомбинации, а большая их часть вступает в химические реакции с горючим и окислителем смеси. При температуре смеси 480—550° наблюдается самовоспламенение в потоке как в случае городского газа, так и в случае пропана в пространстве между местом подачи горючего газа в поток воздуха и плохо обтекаемым телом, т. е. скорость химических реакций в смеси достигает такого значения, что воспламенение происходит до момента принудительного ее зажигания на плохо обтекаемом теле. В опытах при дальнем расположении горелки никогда не наблюдалось воспламенения смеси в той же области.

Из анализа полученного экспериментального материала следует, что добавка в смесь продуктов реакции с активными частицами, образующимися при горении в зоне реакции пламени, существенно улучшает процессы

воспламенения и горения газов в потоке воздуха.

Институт химической физики Академии наук СССР Поступило 29 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. [Н. [Кондратьев, М. С. Зискин, ЖЭТФ, **6**, 1093 (1936). ² Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КРОТОВА и Л. П. МОРОЗОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 XII 1958)

В предыдущих наших работах (1) указывалось, что адгезионная связь между полимерами может возникать в результате двух различных процессов: 1) образования двойного электрического слоя на поверхности раздела

полимер — полимер и 2) диффузионных процессов в зоне контакта.

Последнее положение требует уточнения, так как двойной слой на поверхности раздела образуется в результате перехода электронов из одной фазы в другую, что также может считаться диффузионным процессом (²). Однако этот процесс имеет свои особенности, так как он приводит к образованию двойного электрического слоя. При этом граничные слои одной фазы обедняются электронами, а граничные слои другой ими обогащаются, что имеет следствием возникновение межфазного скачка потенциала. Граница раздела и двойной слой длительно сохраняются. Собственно говоря, наличие границы раздела и является специфической особенностью, характерной для случая 1).

В случае 2) граница раздела двух полимеров оказывается сильно размытой, так что уже следует говорить не о границе раздела, а о зоне контакта. Размывание происходит не только в результате диффузии сегментов цепей и цепей макромолекул, но и в результате перехода целых структур-

ных комплексов из одной фазы в другую.

В одной из наших предыдущих работ (3) давалась классификация исследовавшихся систем полимер — полимер по типу их адгезионной связи. При этом электростатический тип адгезионной связи характеризуют следующие

особенности поведения полимеров при нарушении этой связи.

1. Электризация поверхностей после их разъединения, причем поверхность одного полимера заряжается положительно, а поверхность второго — отрицательно (первая поверхность соответствует обкладке двойного слоя, обедненной электронами, вторая — обкладке его, обогащенной электронами). Если эксперимент производится в вакууме, то с поверхности, несущей отрицательный заряд, наблюдается эмиссия электронов.

2. Зависимость адгезии, т. е. работы отрыва А от скорости, выражена обычно очень резко для систем с электростатическим типом адгезионной

связи.

Некоторые авторы предполагают (4), что в случае аутогезии, т. е. при соединении двух объемов одного и того же материала в зоне контакта, разыгрываются только процессы диффузии макромолекул и их сегментов, приводящие, в конечном счете, к восстановлению структуры данного вещества в зоне контакта. Однако, как показывают наши новые экспериментальные данные, и в этом случае в первоначальной стадии контакта имеет место образование двойного электрического слоя, так как поверхности, разъединяемые после нескольких минут контакта, оказываются разноименно заряженными. То же имеет место и в отношении адгезии разнородных поверхностей, образованных неполярными молекулами близкого строения.

Как в этом, так и в предыдущих случаях для определения знака заряда мы пользовались ламповым электрометром (рис. 1). В анодную цепь радиолампы 6К7 включена неоновая лампочка, яркость свечения которой регулируется потенциометром. Питание радиолампы осуществляется от сети 220 в посредством понижающего трансформатора, выпрямителя АВС-7-ЗП и электролитического конденсатора.

К сети управляющей лампы припаяна металлическая пластинка. При поднесении к пластинке отрицательно заряженной поверхности, вследствие электростатической индукции на пластинке концентрируются положитель-

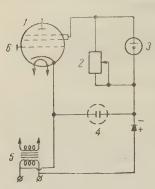


Рис. 1. Ламповый электрометр для определения знака заряда разъединенных при отрыве поверхностей полимеров. 1 — радиолампа, 2 потенциометр, 3 — неоновая лампочка, 4 — емкость, 5 понижающий трансформатор, 6 — пластинка, к которой подносится исследуемый заряд, припаяная к управляющей сетке

ные заряды, а на сетке появляется отрицательный заряд, который запирает лампу: ток в цепи прекращается и неоновая лампочка гаснет. При нахождении положительного заряда вблизи металлической пластинки электрометра на ней концентрируются отрицательные заряды. Мгновенное удаление от металлической пластинки положительно заряженной поверхности вызывает перераспределение электронов, что имеет следствием временное потухание неоновой лампочки.

Опыт показывает, что электризация поверхностей после отрыва представляет собою совершенно общее для всех случаев контакта полимеров явление. Это согласуется с представлениями Гельмгольца о возникновении двойного электрического слоя на границе раздела; при отрыве обкладки двойного слоя несут противоположные по знаку заряды.

В условиях получения клеевого соединения первоначально возникший двойной электрический слой у некоторых систем может сохраняться неопределенно долго, у других же он исчезает в результате процессов диффузии.

Факторами, способствующими исчезновению двойного слоя и размыванию зоны контакта, являются повышение температуры и давления. Степень размывания зоны контакта при различных температурах была исследована нами на системе гуттапер-

ча — парафин обычными методами микроскопирова-

Для исследования размывания границы раздела были приготовлены образцы системы парафин — гуттаперча при различных температурах. Пленка гуттаперчи заливалась на стекло, обработанное кремнеорганическим соединени-

Таблица 1 Размывание границы раздела парафин — гуттаперча в зависимости от температуры

Темп. кон- такта в °С	Толщина пленки гут- таперчи до контакта в р	Толщина плен- ки гуттаперчи в контакте с па- рафином в µ	Глубина проник- новения гуттапер- чи в парафин в р
60	147	266	119
70	137	296	160
80	150	315	165

ем (алкилхлорсиланом) для облегчения последующего снятия пленки со стекла. Пластинка парафина приготовлялась отдельно выливанием расплавленного парафина на холодную поверхность стекла, после чего накладывалась на высушенную пленку гуттаперчи, и образец помещался в воздушный термостат, где выдерживался определенное время (15 мин.) при различных температурах. В результате гуттаперча и парафин сплавлялись. После остывания образца из него приготовлялись с помощью замораживающего микротома микросрезы. Степень размывания зоны контакта определялась на препаратах с помощью компаратора МИР-12 (табл. 1).



Рис. 2. Желатина — поливиниловый спирт. Люминофор (тропеолин) окрашивает полимеры: желатину (I) и поливиниловый спирт (2) — с различной интенсивностью, причем видна четкая граница раздела (3); 4 — фон



Рис. 3. Гуттаперча — парафин. Образец подвергался термической обработке при 60° . Перемешивание компонентов. Видны грубые вкрапления парафина (1) в гуттаперче (2)



Рис. 4. Аутогезия натурального каучука. Исчезновение границы раздела путем диффузного размывания, 1- окрашенный люминофором объем, 2- неокрашенный объем, 3- фон



Образец гуттаперча — парафин, выдерживавшийся при температуре 50, имеет четкую границу раздела. В пределах ошибок опыта (т.е. с точностью до 1 µ) толщина пленки гуттаперчи до контакта, равнялась толщине пленки в соединении.

После отрыва на поверхностях наблюдается остаточный заряд: отрицательный на парафине и положительный на гуттаперче. Повышение температуры, при которой выдерживается образец, вызывает размывание зоны контакта (на глубину десятков микрон) вследствие диффузии гуттаперчи в парафин; адгезия системы увеличивается. При отрыве разрушение происходит по парафину, разъединяемые поверхности оказываются незаряженными. Размывание зоны контакта на глубину до 160 µ, соответствующее обработке образца при 80°, говорит о диффузии структурных элементов: цепей полимера и их комплексов. Таким образом, уже обычные методы микроскопического исследования дают достаточно наглядное представление о характере процессов, протекающих в зоне контакта. Еще большие возможности для исследования подобных процессов может представить использование методов люминесцентного анализа микроскопических срезов.

В настоящее время имеется обширная литература в этой области (5). Как известно, широкие применение методы люминесцентного анализа нашли в биологии и медицине, где наблюдение вторичной, искусственно внесенной флуоресценции позволяет учитывать, а в некоторых случаях — делать видимой миграцию вещества внутри живого организма. Добавление ничтожнейших количеств флуоресцирующего вещества в жидкость дает возможность по свечению следить за распространением жидкости в твердой среде. Этим методом исследуется, например, глубина проникновения дубителя в поры кожи, водопроницаемость бумаги, обнаруживаются скрытые тре-

щины в горных породах и стенах зданий.

Наши предварительные поисковые опыты имели целью установить, что может дать люминесцентный анализ для исследования диффузионных процессов в зоне контакта. Для этого люминофор (тропеолин) вводился в ничтожном количестве в растворитель (разбавление 1:20000). Опыт показывает, что в таких количествах тропеолин окрашивает применявшиеся нами растворители: воду, этилацетат, хлороформ и бензол. Наиболее интенсивно окрашивается вода, наименее интенсивно — бензол. Эти растворители применялись затем для растворения исследуемых полимеров, после чего приготовлялся двуслойный образец из двух полимеров, один из которых был подкрашен люминофором. Образцы готовились следующим образом: на пленку неподкрашенного полимера, отлитую на гидрофобном стекле, наносился раствор подкрашенного полимера. После удаления растворителя и по прошествии (нескольких суток) из образцов приготовлялись микроскопические препараты, исследуемые и фотографируемые затем в у.-ф. свете. Источником лучей служила лампа СВША-250, наблюдения производились в биологическом микроскопе конструкции ГОИ, с микрофотонасадкой от фотоаппарата «Зоркий». При фотографировании использовались пленка и фотобумага «А́гфа колор» (6). Параллельно проводились исследования заряда отрываемых поверхностей и характера отрыва на контрольных образцах. Были исследованы следующие системы:

1. Желатина — поливиниловый спирт. Оба полимера растворимы в воде. Люминофор вводится в раствор поливинилового спирта, наносимый на сухую пленку желатины, в дальнейшем растворитель удаляется. Рассмотрение микросрезов показывает, что люминофор диффундирует в желатину. Цвет люминесценции в обоих полимерах одинаков, но интенсивность разная, причем отчетливо видна граница раздела (рис. 2), следовательно полимеры не смешиваются. При отрыве поливинилового спирта от желатины поверхность его заряжена отрицательно, в то время как поверхность жела-

тины заряжается положительно. Тип отрыва адгезионный.

2. Перхлорвинил — гуттаперча. На пленку гуттаперчи (в виде β-формы) наносится раствор перхлорвинила в этилацетате. На микросрезах на-

блюдается та же картина, что и выше. Люминофор, введенный в растворитель перхлорвинила — этилацетат, диффундирует в пленку гуттаперчи. Наблюдается различие интенсивностей окрашивания двух полимеров и наличие границы раздела. При отрыве заряды поверхностей разделяются: пленка перхлорфинила заряжается положительно, пленка гуттаперчи —

отрицательно. Тип отрыва адгезионный.

3. Гуттаперча — парафин. На пластинку парафина наносится раствор гуттаперчи в хлороформе, окрашенный люминофором. Для перевода гуттаперчи в β-форму образец прогревается при температуре 60° в течение 15 мин. На микросрезах (рис. 3) можно видеть перемещивание соприкасающихся участков полимеров и исчезновение границы раздела между двумя объемами, что хорошо наблюдается вследствие того, что люминофор, адсорбируясь, окрашивает в разные цвета гуттаперчу и парафин. На рис. 2 можно видеть отдельные вкрапления парафина в гуттаперче, окрашенные в красный цвет, тогда как гуттаперча окрашена в зеленый цвет. Таким образом, пользуясь люминесцентным методом, можно получить более ясное представление о характере исследуемых процессов. При отрыве гуттаперчи от парафина не наблюдается наэлектризовывания вновь образованных поверхностей. Тип отрыва когезионный.

4. Натуральный каучук — натуральный каучук (случай аутогезии). На свободную от растворителя пленку каучука (смокед шитс) наносится раствор этого же каучука в бензоле с добавлением люминофора. На микросрезах наблюдается картина диффузионного размывания границы раздела между двумя соприкасающимися объемами (рис. 4) до полного ее исчезно-

Испытание контрольных образцов обнаруживает отсутствие заряда у отрываемых поверхностей и когезионный тип отрыва. Результаты описываемых экспериментов позволяют заключить о перспективности применения метода люминесцентного анализа к исследованию процессов, про-

текающих в зоне контакта двух полимеров.

Для исследования диффузионных процессов в твердых средах, в частности для исследования диффузионных покрытий на металлах, в настоящее время большое применение находит метод меченых атомов (7). Однако вряд ли этот метод может быть с успехом применен к исследованию взаимной диффузии двух полимеров в зоне контакта. Прежде всего, пометку полимера необходимо осуществлять в процессе его синтеза, что сопряжено с рядом неудобств и с вредностью подобного рода работ. Затем не на всяком полимере может быть осуществлена операция пометки. Метод же пометки полимера люминофором мог бы в некоторых случаях с успехом заменить метод меченых атомов, в частности, в целях исследования процессов, имеющих место при контактировании полимеров.

Авторы приносят благодарность Т. А. Кротовой и М. Я. Вольперту за помощь в работе и члену-корреспонденту АН СССР Б. В. Дерягину за

ценные советы и указания.

Институт физической химии Академин наук СССР

Поступило 9 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, ДАН, 115, 747 (1957); Колл. журн., 20, 59 (1958). ² S. М. Skinner, S. R. Savage, I. E. Rutzler, Appl. Phys., 24, 4, 438 (1954). ⁸ Л. П. Морозова, Исследование характера алгезионной связи полимеров, Кандилатская диссертация, 1958. ⁴ С. С. Воюцкий, Ю. Л. Марголина, Усп. хим., 18, 449 (1947); С. С. Воюцкий, В. М. Замазий, Колл. журн., 15, 407 (1953); ДАН, 81, 64 (1951); С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Колл. журн., 16, 3 (1954); ДАН, 90, 573 (1953); Колл. журн., 18, 404 (1956); С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Колл. журн., 18, 485 (1956); Котл. журн., 19, 274 (1957). ⁵ М. А. Константинова-Шлезингер, Люминеспентный анализ, Изд. АН СССР, 1948. ⁶ Д. И. Иванов, Цветное фотографирование, Л., 1957. ⁷ Н. С. Горбунов, Диффузионные покрытия на железе и стали, Изд. АН СССР, 1958.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ХАРЬКОВСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Г. К. БОРЕСКОВ и М. Г. СЛИНЬКО

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ НА ПЛАТИНЕ

Кинетика реакции взаимодействия водорода с кислородом изучалась многими исследователями, но результаты их измерений противоречивы. Большинство исследований проводилось в узком интервале изменения концентраций водорода и кислорода статическими методами (1-3), исключающими возможность измерения каталитической активности в стационарных условиях, или в проточных установках (4-5), не позволяющих точно измерить скорость реакции из-за трудности соблюдения изотермичности вдольслоя катализатора и наложения процессов массопередачи.

В настоящей работе для измерения каталитической активности платины в отношении реакции взаимодействия водорода с кислородом в широком интервале изменения концентраций был использован стационарно-циркуляционный метод (6-7), позволяющий непосредственно измерять скорость реакции при изотермических условиях, в стационарном состоянии и отсут-

ствии искажающего влияния гидродинамики.

Платина применялась в виде проволоки диаметром 0,1 мм состава (в %) Pt — 99,88; Pd — 0,03; Ir — 0,06. Истинная поверхность проволоки, изме-

ренная электрохимическим методом (8), составляла 51 см².

Опыты проводились в интервале температур 20—180°, при давлении от 50 до 750 мм рт. ст. и различных составах исходной реакционной смеси: водород, азото-водородные смеси, азот, азото-кислородные смеси, кислород.

Концентрация гремучей смеси в установке не превышала 7%. Скорость циркуляции равнялась 400—1100 л/час в зависимости от состава реакцион-

ной смеси.

Процентное содержание водорода и кислорода в газовой среде (*P*) рассчитывалось по увеличению давления в системе, по сравнению с исходным до начала впуска реакционной смеси, а количество сжигаемой гремучей смеси в кубических сантиметрах в час (ω) — по количеству прошедшего элекгричества в электролизере.

Результаты измерений

Для проверки влияния процессов переноса вещества и тепла измерялась разность температур между газом и катализатором и варьировалась скорость циркуляции от 250—1100 л/час. Оказалось, что температура каталиватора не отличается от температуры газового потока и скорость реакции не зависит от скорости циркуляции газового потока, что указывает на отсутствие влияния процессов переноса на скорость реакции.

Влияние парциального давления азота. Широкое изменение соотношения концентраций водорода и кислорода при сокранении условий взрывобезопасности достигалось вариацией начальных

парциальных давлений Н2, О2 и N2.

В результате проведенных измерений установлено, что скорость реакции не зависит от парциального давления N_2 и определяется только парциальными давлениями H_2 и O_2 .

Определение порядка реакции. На рис. 1 представлены результаты измерений в газовых смесях с избытком Н₂. Как видно из рисунка, в температурном интервале 50—180° скорость реакции прямо пропорциональна концентрации О₂. Энергия активации составляет 7800 кал/моль.

Для газовых смесей с большим избытком H_2 большое значение имеет удаление из платины O_2 , путем предварительной обработки ее H_2 при температуре 600° ($^\circ$). Платина, не обработанная H_2 , малоактивна, и при низких

температурах порядок реакции по O_2 становится близким к нулю. Повышение температуры предварительной обработки платины H_2 до 900° в течение 3 и 6 час. дает увеличение активности в 2-2,5 раза, которая (за 2,5-3 часа) снижалась до старионарного значения.

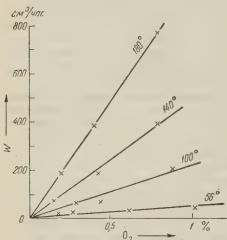


Рис. 1. Зависимость скорости реакции окисления водорода от концентрации кислорода в газовых смесях с большим избытком водорода

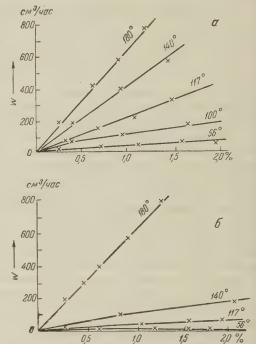


Рис. 2. Зависимость скорости реакции окисления волорода от концентрации водорода в газовых смесях с большим избытком кислорода: a — в области высокой активности, δ — в области низкой активности

На рис. 2 представлены результаты измерений в газовых смесях с большим избытком O_2 . При быстром переходе от высоких (180°) к низким температурам ($100-56^\circ$) наблюдается высокая активность платины и первый порядок реакции по H_2 (рис. 2a).После длительного перерыва в работе и кратковременной откачки при низких температурах платина мало активна. Порядок реакции по водороду снижается до 0,1-0,2 (рис. 26). Скорость реакции при этом уменьшается в 10-15 раз. Энергия активации при быстром переходе от 180° к более низким температурам мала и равна 2400-4600 кал/моль. В области низкой активности и при переходе от низких температур к высоким энергия активации составляет 8000 кал/моль.

При стехиометрическом соотношении водорода к кислороду (рис. 3) и снижении температуры до 100° сохраняется первый порядок по сумме парциальных давлений H_2 и O_2 . При более низких температурах порядок реакции снижается до 0,2. Энергия активации в области первого порядка составляет 6700 кал/моль.

Зависимость скорости реакции от концентрации водорода и кислорода. На рис. 4 приведены результаты измерений величины скорости реакции при 180° в смесях, с избытком На $P_{\rm H_2}$ от 760 до 4,1 мм рт. ст. при постоянном парциальном давлении кислоода $P_{\rm O_2}$ 2,05 мм, и в смесях с избытком кислорода $P_{\rm O_2}$ 2,05—760 мм при

постоянном давлении водорода

P_{H2} 4,1 MM.)

При снижении температуры от 80 до 120° общий характер завимости скорости реакции от парциальных давлений H_2 и O_2 сохраняется, но максимум активности несколько смещается в область большого избытка O_2 (P_{O_2} 160 мм).

Окисление дейтерия. Проведенные измерения скорости взаимодействия дейтерия с О2 показали, что в газовых смесях с большим избытком О2 в области высокой активности соотношение скорости окисления Н2 и дейтерия навно 1,3, в области низкой активности — 2,0. При стехиометрическом соотношении Н2 и О2 соотношение скорости окисления Н2 дейтерия равно 1,5 (при 100°) и 1,98— при 180°.

Соотношение скорости взаимодействия О2 с Н2 и О2, в условиях большого избытка Н2 равно 1,6 (при 180°) и 2 (при 100°). Из этого следует, что в акгивный комплекс лимитирующей стадии процесса взаимодействия Н2 с О2 должен входить водород.

Обсуждение результатов. Полученные результаты

исследования кинетики взаимодействия водорода с кислородом не могут быть обобщены на основе предполагавшихся ранее кинетических уравнений. Так,

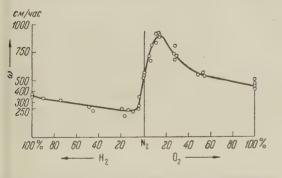


Рис. 4. Зависимость скорости реакции окисления водорода от концентрации водорода и кислорода при 180°

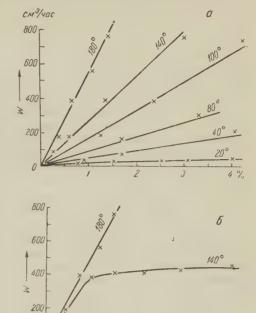


Рис. 3. Зависимость скорости реакции окисления водорода от концентрации гремучей смеси при стехиометрическом соотношении водорода к кислороду: a — область высокой активности, δ — область низкой активности

уравнение Лэнгмюра

Гремучая смесь

$$\omega = rac{k_1 k_2 P_{\mathrm{O}_2} P_{\mathrm{H}_2}}{k_1 P_{\mathrm{H}_2} + k_2 P_{\mathrm{O}_2}},$$

100

хотя и объясняет первый порядок по одному из компонентов при избытке второго, но не отражает действительной зависимости скорости реакции от парциальных давлений H_2 и O_2 при широком изменении состава газа, и не объясняет уменьшение порядка реакции при понижении температуры.

Учет влияния неоднородности приводит к аналогичному уравнению, но содержащему дробные показатели. Это уравнение также не может описать всю совокупность экспериментальных данных, в частности наличие экстремумов при изменении концентрации водорода и кислорода, а также уменьшение порядка реакции при снижении температуры.

Экспериментальные данные указывают на сложность каталитического процесса и требуют для своего объяснения учета различных форм хемисорбции реагирующих газов и изменения свойств катализатора в результате

воздействия на него реакционной смеси (10).

Для смесей, содержащих избыток H_2 , первый порядок по O_2 и слабая зависимость скорости реакции от давления H_2 позволяют предположить, что лимитирующей стадией реакции является взаимодействие между хемисорбированным атомарным водородом, покрывающим всю поверхность, и молекулярным кислородом. Вступление последнего в реакцию облегчается взаимодействием с d-электронами катализатора (адсорбция типа C по Dowden (11)). Снижение каталитической активности платины при неполном предварительном удалении кислорода обусловлено прочно связанными атомами кислорода, расположенными, вероятно, под поверхностью платины (тип B) и связывающими d-электроны металла.

При уменьшении избытка водорода и переходе к стехиометрическим смесям часть поверхности платины освобождается от водорода и становится возможной хемисорбция кислорода с диссоциацией на атомы (тип А). В этой области концентраций, реакция протекает в результате взаимодействия с водородом атомарно адсорбированного кислорода, что требует меньшей энер-

гии активации и обусловливает увеличение скорости реакции.

При избытке кислорода возможны два стационарных режима, отличающиеся величиной скорости реакции и зависимостью ее от концентраций компонентов. Характер перехода между режимами быстрого и медленного протекания реакции позволяет предположить, что быстрая реакция связана с цепным процессом, в котором участвуют богатые энергией, эндотермические образования, регенерируемые в процессе реакции. При снижении температуры и откачке эти лабильные образования исчезают и сохраняется лишь сравнительно прочно связанный кислород, взаимодействие которого с водородом осуществляется медленно и требует повышенной энергии.

Снижение скорости с увеличением давления кислорода при режиме быстрого протекания реакции, по-видимому, связано с частичной блокиров-

кой поверхности платины прочно связанным кислородом.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило 30 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 L. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621 (1922). ² C. 3. Рогинский, В. С. Розинг, Уч. зап. Ленинградск. унив., 5, 38 (1939). ³ С. 3. Рогинский, О. В. Крылов, ДАН, 91, 1353, № 6 (1953). ⁴ W. A. Вопе, R. V. Wheeler, Ргос. Roy. Soc., А 77, 146 (1906). ⁶ С. Я. Пшежецкий, М. Л. Влаларец, ЖФХ, 14, 353 (1950). ⁶ Б. К. Боресков, М. Г. Слинько, А. Г. Филиппова, ДАН, 92, № 2, 353 (1953). ⁷ М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, № 4, 763 (1950). ⁸ Т. И. Борисова, М. А. Проскурин, Аста Physicochim. URSS, 4, 819 (1936). ⁹ Г. К. Борескор, М. Г. Слинько, В. С. Чесалова, ЖФХ, 30, 2787 (1956). ¹⁰ Г. К. Боресков, КФХ, 32, 2739 (1958). ¹¹ D. A. Dowden, Bull. Soc. chim. Belges, 67, 429 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. ШЕЛУДКО и Д. ЕКСЕРОВА

ОБ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ОТТАЛКИВАНИИ МЕЖДУ ДИФФУЗНЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ В ДВУСТОРОННИХ ЖИДКИХ ПЛЕНКАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 III 1959)

Исследования Барча (1) по устойчивости пен указывают на влияние электролитов на продолжительность жизни пен, стабилизированных низкомолежулярными пенообразователями, и дают основание предполагать, что в двуторонних водяных пленках имеет место отталкивание между диффузными электрическими слоями у их поверхности. Полученные этим автором экспериментальные данные показывают, что устойчивость пен понижается при товышении концентрации электролита и величина концентраций, влияющих на устойчивость, того же порядка, что и концентрации, вызывающие быструю коагуляцию у лиофобных коллоидов; наименьшие концентрации, понижающие устойчивость пен, зависят от валентности активного иона приблизительно так, как этого требует правило Шульце — Гарди.

Б. В. Дерягин и Титиевская в (2) впервые установили прямыми измерениями отталкивание диффузных слоев в изолированной пенной пленке из разбавленных растворов ундециловой кислоты в воде и вычислили величину потенциала под поверхностью раствора, соответствующую этому отталкиванию; они получили вполне приемлемые значения порядка 50—80 мв. При этих исследованиях, однако, не велся точный контроль содержания электролита в растворе, что привело к некоторой ненадежности при вычислении потенциала ϕ_0 слоя Гуи. В связи с этим, мы сочли полезным провести новые исследования при оптимальных условиях для проверки теории электростатического отталкивания слоев Гуи. Такая проверка теории интересна также потому, что в тонких слоях можно ожидать и других дополнительных давлений, которые должны суммироваться с расклинивающим давлением, обязанным диффузным электрическим слоям.

Наиболее полная теория электростатического расклинивающего давления, предложенная Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау (3) (изложена Овер-

беком в книге Кройта (4)), дает для этого давления выражение

$$\Pi_{9\pi} = 2 \pi nkT \left(ch \frac{e}{kT} \varphi_{\alpha} - 1 \right) \tag{1}$$

для 1-1-валентного диссоциированного электролита с концентрацией n молекул в 1 см 3 . Здесь k — больцмановская константа, T — температура, e — заряд иона, ϕ_{α} — потенциал в середине пенной пленки.

Потенциал ϕ_{α} можно вычислить, если предположить, что он равен удвоенному значению потенциала на расстоянии h/2 (h—толщина пленки) от поверхности безграничной жидкости. Такое приближение, означающее, что поле около одной поверхности пленки не деформируется полем противоположной поверхности, ограничивает теорию случаем достаточно толстых пленок. Это ограничение вытекает (по-видимому, в меньшей мере) также из предположения о том, что потенциал у поверхности ϕ_0 и диэлектрическая постоян-

ная є не зависят от толщины пленок. Таким образом, проверка теории должна проводиться с возможно более толстыми пленками.

Сделанное выше предположение относительно фа дает для зависимости

между h и ϕ_{α} формулу

$$h = 2\sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi ne^2}} \ln \frac{\gamma_{\varphi_0}}{\gamma_{\varphi_\alpha}}, \quad \gamma_{\varphi_0} = \frac{\exp \frac{e}{2kT} \varphi_0 - 1}{\exp \frac{e}{2kT} \varphi_0 + 1}, \quad \gamma_{\varphi_\alpha} = \frac{\exp \frac{e}{2kT} \frac{\varphi_\alpha}{2} - 1}{\exp \frac{e}{2kT} \frac{\varphi_\alpha}{2} + 1} \cdot (2)$$

Измерения производились с микроскопическими двусторонними жидкими пленками в приборе, использованном в (5), с улучшенным фотометри-

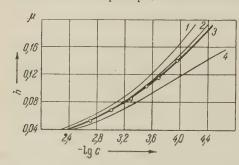


Рис. 1. 1-200 мв, 2-100 мв, 3-90 мв, 4-50 мв

рованием, подробно описанным в (6). Пенная пленка находилась под действием постоянного всасывающего давления вогнутых концов. Это капиллярное давление $2\sigma/R$ (σ — поверхностное натяжение раствора и R=0.2 см— радиус трубки, в которой висит двояковогнутая капля с микроскопической пенной пленкой в середине) утончает пленку до тех пор, пока положительное расклинивающее давление в пленке не выравняется с ним. Тогда образуется устойчивая равновесная пленка, толщина которой

соответствует величине h, фигурирующей в (2), при давлении $\Pi_{\text{эл}} = 2\sigma/R$, если, конечно, в пленке отсутствует какое-либо другое слагающее расклинивающего давления. Мы измеряли эти значения h при различных концентрациях электролита.

При выборе оптимальных условий для проверки теории электростатического расклинивающего давления оказалось особенно важным правиль-

но выбрать пеностабилизатор. Среди испытанных нами стабилизаторов: олеат натрия, препарат ОП-10, изоамиловый алкоголь и сапонин — последний оказался наиболее подходящим. Сапонин (Schering Saponin gereinigt) обеспечивал необходимую прочность на разрыв пенных пленок при очень низкой концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ %. При этом поверхностное натяжение раствора не отличалось заметно

Таблица 1

	<u> </u>	
С, мол/л	Поправка, %	h, μ
1,13·10 ⁻⁴ 2,05·10 ⁻⁴ 3,13·10 ⁻⁴ 5,20·10 ⁻⁴ 8,10·10 ⁻⁴ 2,02·10 ⁻³	13,0 2,5 4,3 4,0 1,25 1,0	0,139 0,114 0,104 0,083 0,067 0,050

от поверхностного натяжения воды, так что капиллярное всасывающее давление и соответственно равное ему при равновесии $\Pi_{9\pi}$ можно было считать постоянным и равным 730. Внесенные в раствор при этой концентрации сапонина неизвестные электролиты, хотя их количество очень мало, все же, как показали измерения электропроводности, приходится учитывать. Электропроводность употреблявшейся нами бидистиллированной воды была $\kappa_{25} = 1,12 \cdot 10^{-6}$, а электропроводность раствора сапонина $\kappa_{25} = 1,94\%$. Для раствора КСІ 10^{-4} мол/л (самая низкая из концентраций) такое повышение электропроводности эквивалентно повышению концентрации КСІ на $\sim 10\%$. Рассчитанная таким образом поправка к концентрации КСІ, конечно, приблизительна, так как внесенный с сапонином

электролит неизвестен. Однако эта поправка невелика, и такой расчет допустим. Ошибка, вытекающая из этого способа исправления концентрации, очевидно, уменьшается для следующих, более высоких концентраций электролита. В табл. 1 даны значения исправленных таким образом концентраций КС1, поправки в процентах и значения соответствующей равновесной толщины h. Эти же значения нанесены на рис. 1 (точки), где они очень хорошо ложатся на кривую, соответствующую 90 мв.

Нами была проведена и приблизительная проверка влияния валентности электролита на электростатическое отталкивание в пленках. Для малых значений φ_{α} выражения (1) и (2) для Z - Z-валентных электролитов

могут быть представлены в виде

$$\Pi_{9\pi} = 64 \, nkT \dot{\gamma}_{\varphi_0}^2 h \exp \sqrt{\frac{8 \, \pi ne^2 Z^2}{\epsilon kT}}, \quad \gamma_{\varphi_0} = \frac{\exp \frac{eZ}{2 \, kT} \, \varphi_0 - 1}{\exp \frac{eZ}{2 \, kT} \, \varphi_0 + 1}, \quad (3)$$

так что при равных $\Pi_{\text{эл}}$, ϕ_0 и n для двух бинарных электролитов с валентностями Z_1 и Z_2 получается

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{Z_2}{Z_1}. (4)$$

При использовании KCl, BaCl₂ и La(NO₃)₃ мы получили: при $c=5\cdot 10^{-4}$ мол/л для BaCl₂ и KCl толщину равновесной пленки соответственно 0,045 и 0,088 μ ; при $c=10^{-4}$ мол/л для La(NO₃)₃ и KCl соответственно 0,048 и 0,154 μ . Хотя полученные отношения толщины удовлетворяют условию (4), эта проверка теории приблизительна, так как взятые электро-

литы несимметричны.

Полученные результаты показывают, что теория электростатического отталкивания между диффузными электрическими слоями в двусторонних жидких пленках точно описывает наблюдаемые явления образования равновесных пленок с толщиной большей 0,05 µ. Это дает основание считать, что при использованных концентрациях электролита и для толщин пленок, которые были получены, никакие другие слагающие расклинивающего давления не проявляются в измеримой степени. Такой вывод неожидан, так как согласно расчетам, например на основании лондоновского взаимодействия между молекулами воды, в пленке при толщине порядка 0,1 и и меньше должно было бы иметь место значительное отрицательное расклинивающее давление. Такое давление, хотя и меньше теоретически ожидаемого, нами было установлено для пенных пленок, стабилизированных ОП-10 и сапонином (6) при концентрации КСІ 0,1 мол/л. Остается предположить, что отсутствие заметного вандерваальсовского расклинивающего давления в пленках, которые мы исследовали в этой работе, связано с очень малым содержанием электролита и что повышение его концентрации в области концентраций, где электростатическое отталкивание уже подавлено, приводит к возрастанию отрицательного расклинивающего давления. Эти предположения, очевидно, нуждаются в прямой проверке, которую мы проводим в настоящее время.

Институт физической химии Болгарской Академии наук

Поступило 27 II 1959

цитированная литература

¹ О. Вагtsch, Koll. Beih., **20**, 1 (1924). ² Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Колл. журн., **15**, 416 (1953). ⁸ Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **15**, 663 (1945). ⁴ Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, 1955. ⁵ А. Scheludko, Koll. Zs., **155**, 39 (1957). ⁶ А. Шелудко, Д. Ексерова, Изв. Болг. Акад. наук (1959)—в печати. ⁷ А. Шелудко, ДАН, **123**, № 6 (1958).

ГЕОЛОГИЯ

г. А. БУЛКИН

СХЕМА РАЙОНИРОВАНИЯ АЛЛЮВИАЛЬНО-ДЕЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ГОРНОГО КРЫМА ПО ИХ МИНЕРАЛЬНЫМ АССОЦИАЦИЯМ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 III 1959)

Минеральный состав аллювиально-делювиальных отложений горного Крыма показал, что в них присутствует большое количество минеральных видов: золото, висмут, свинец, медь, пирит, халькопирит, киноварь, галенит, сфалерит, флюорит, кварц, рутил, анатаз, брукит, касситерит, корунд, бадделеит, магнетит, ильменит, хромит, гранаты, везувиан, циркон, сфен, киапит, андалузит, силлиманит, турмалин, энстатит, гиперстен, авгит, актинолит, роговая обманка, антофиллит, полевые шпаты, глауконит, хлориты, хлоритоиды, слюды, апатит, монацит, сидерит, кальцит и некоторые другие. Перечисленные минералы распределяются на территории горного Крыма от меридиана г. Алушты на востоке до прямой Алупка — Куйбышево на западе неравномерно. Многие из них: флюорит, касситерит, бадделеит, везувиан, сфен, силлиманит, монацит и др. — встречаются весьма редко и в малых количествах. Наоборот, циркон, гранаты, турмалин, пироксен, рутил, анатаз, ильменит, магнетит, хромит постоянно достигают заметных содержаний. Они характеризуются высокой частотой и относительно большими содержаниями и являются ведущими (главными) минералами района. Совокупность минералов каждого участка характеризует его ассоциацию, название которой устанавливается по названию главных компонентов. Основное внимание уделяется минералам, появление которых в четвертичных отложениях связано с размывом осадочных пород; к ним и относятся, в первую очередь, выявленные закономерности.

Общей чертой для аллювиально-делювиальных отложений западной части горного Крыма служат постоянные содержания магнетита и цирк на. Концентрации других же компонентов ассоциаций увеличиваются, а сами ассоциации закономерно изменяются (по направлению с запада на восток) в сторону расширения числа главных компонентов за счет ильменита, граната, пироксена и отчасти рутила, а также усиления значений некоторых

второстепенных минералов (апатита, корунда и др.).

Каждая ассоциация в условиях горного Крыма образуется под преобладающим влиянием горных пород участка, к которому она приурочена. Закономерное изменение ассоциаций вдоль западной части Крымских гор вполне сопоставимо с известными фактами фациальных различий литологического состава мезозойских осадков вдоль Главной гряды:

В результате описываемых изменений состава аллювиально-делювиальных отложений в западной части горного Крыма (исключая районы, прилегающие к Севастополю) выделены 8 терригенно-минеральных ассоциаций.

I. Цирконо-магнетитовая ассоциация — распространена в верховьях р. Бельбек, выше с. Голубинка, в верховьях р. Качи (на территории первой гряды) и на Южном берегу Крыма, в окрестностях Ялты, где она сформировалась под влиянием таврических и среднеюрских пород. В нее входит анатаз, брутит, турмалин, хромит, пирит, гранат, апатит, андалузит, сфен и

угие, более редкие, минералы. Район распределения минералов данной социации в целом характеризуется большим количеством проб с низким держанием тяжелых минералов и заменой в отдельных точках ведущих эмпонентов. Северная его часть характеризуется небольшим содержанием желых минералов с преобладанием циркона. На юге состав компонентов сширяется, и среди них (по положению в ассоциации) пирит, рутил, бант и пироксен почти достигают частот ведущих минералов.

На южном берегу сильно повышается значение магнетита по сравнению

другими членами ассоциации.

В районе распределения ассоциации по повышенным содержаниям друих минералов выделяются несколько обособленных участков: 1) пироксеовый — верховья р. Качи; 2) рутил-барит-пиритовый — верховья р. Бельек; 3) пирит-баритовый — Южный берег Крыма.

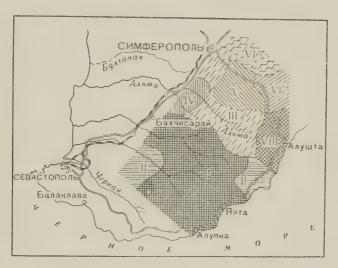


Рис. 1. Распределение минеральных ассоциаций в запалной части Крымских гор. I—VIII— номера ассоциаций, соответствующие таковым в тексте

II. Цирконо-магматито-рутиловая ассоциация — располагается в долисе р. Бельбек, от с. Голубинки до второй гряды гор, и на Южном берегу рыма, в окрестностях Гурзуфа. На формирование ассоциации в долине Бельбек оказывали влияние породы таврической свиты, среднеюрские онгломераты и, главным образом, меловые осадки, на Южном берегу Крыма — таврические и среднеюрские флишевые толщи и, частично, магматичекие тела. Ассоциация включает ильменит, пирит, гранат, брукит, анатаз, меньшей степени апатит, турмалин, хромит, шпинель, хлоритоид. Она арактеризуется высокой концентрацией тяжелых минералов в шлихах; от предыдущей отличается постоянным содержанием небольших количеств раната, ильменита и резким уменьшением частот турмалина. В пределах анной провинции можно выделить два участка: 1) долина р. Бельбек — повышенным значением ильменита; 2) Южный берег Крыма — с повышенным значением барита, пирита и брукита.

III. Магнетитовая ассоциация — занимает часть Качинского (в долине Альмы и ее притоков) и Курцовское поднятия, охватывая главным образом ерриторию таврических и триасовых пород. Район распределения данной ссоциации характеризуется значительной обедненностью четвертичных

тложений тяжелыми минералами.

Она включает вместе с магнетитом барит, хромит, андалузит, турмалин, натаз, редко — касситерит и поликраз. В содержании самого магнетита наблюдаются колебания от единичных процентов до десяти процентов к весу

всех тяжелых минералов. В районе имеются участки с повышенны

содержанием ильменита и барита (восток и север района).

IV. Магнетит-циркон-ильменит-пироксеновая ассоциация — занимае среднее течение pp. Альмы и Бодрака по долинам которых находятся много численные выходы магматических тел среди пород таврической формации Кроме ведущих минералов ассоциации, здесь встречается лейкоксен, барит хромит, ставролит и корунд. Главенствующую роль, как и в предыдущем ассоциации, здесь сохраняет магнетит, но к нему добавляются ведущие ми нералы магматического происхождения. Все пробы заметно обогащаются минералами тяжелой фракции.

Данная ассоциация образовалась за счет добавления к магнетитовой иль менита, пироксена, циркона и др. в результате влияния многочисленных маг

матических тел.

V. Магнетит-циркон-ильменит-гранатовая ассоциация — включает апа тит, шпинель, корунд, брукит, кианит, амфиболы, пироксен, турмалин колумбит. Основная площадь распространения данной ассоциации совпа дает с областью размыва среднеюрских и верхнеюрских конгломератов бай раклинской синклинали. Частично ею же захватываются меловые породы Салгирского понижения и таврические породы Качинской антиклинали Данная ассоциация менее равномерна и устойчива, чем предыдущая. Для нее характерно выпадение в отдельных пробах района части минералов из состава ведущих и широкие колебания как количественных, так и частотных характеристик других минералов. Подобное поведение компонентов нахо дит себе объяснение в неотсортированности конгломератов — главной по роды питающей провинции данной ассоциации. Вся провинция подразде ляется на два подрайона: северо-восточный и юго-западный. Первый из них характеризуется большим постоянством ведущих минералов ассоциации, за ключающемся в отсутствии колебаний их количеств и частот. Для мине ралов второго подрайона эти свойства не характерны. В отдельных пробах центральной части провинции число ведущих минералов снижается до двух или даже до одного.

VI. Магнетит-циркон-ильменит-рутиловая ассоциация — занимает территорию меловых пород Салгирского понижения и юрских конгломератов восточного замыкания Байраклинской синклинали в небольшую площады восточного окончания Курцовского поднятия, сложенного эски-ордынскими породами и магматическими телами. Роль последних как питающей средь для минералов района незначительна.

Кроме ведущих минералов, давших название ассоциации, для нее характерен апатит, силлиманит, более редко — турмалин, сфен, шеелит ксенотим. Данная ассоциация имеет низкое содержание ведущих минера

лов при их неизменной частоте.

VII. Магнетит-циркон-гранат-ильменит-рутиловая ассоциация. В числе минералов данной ассоциации встречается также лейкоксен, хромит, тур-

малин и реже андалузит.

Ассоциация располагается в районе размыва таврических сланцев (верховьями р. Ангары) и нижнемеловых пород северной части Салгирского погружения. Территория таврической свиты и нижнемеловых пород обрамлена верхнеюрскими известняками и конгломератами. Минералого-терригенная провинция характеризуется повышенным содержанием тяжелых минералов и устойчивой ассоциацией ведущих компонентов, испытывающих в отдельных местах количественные колебания. Шлихи с уменьшенными содержаниями ведущих компонентов ассоциации встречаются лишь на периферии провинции, например в северных частях исчезает гранат.

VIII. Магнетит-циркон-ильменит-пироксен-рутиловая ассоциация —занимает южный склон Крымских гор, в окрестностях г. Алушты. Кроме главных терригенных минералов, она включает пирит, барит, брукит, анатаз, апатит, корунд, шпинель, турмалин. Данный комплекс минералов образуется в результате размыва таврических и среднеюрских флишевых от-

сожений и крупных магматических тел основного состава. От предыдущей ссоциации отличается отсутствием в числе главных компонентов граната присутствием пироксена. Ассоциация характеризуется высоким содержамем тяжелых минералов и небольшими колебаниями состава ведущих компонентов. Повышенные содержания в районе имеют пирит, барит, анатаз, местами брукит; лишь в отдельных пробах из среды главных компонентов — пироксен и реже рутил. Повышенное значение среди минералов окретностей г. Алушты имеют пирит, барит, анатаз, местами брукит.

Таким образом, в минеральных ассоциациях западной части горного Крыма главная роль принадлежит устойчивым и очень устойчивым терриченным минералам, — особенность, унаследованная от осадочных пород вайона. Это указывает на то, что источники сноса находились от последших на большом удалении или что процесс переотложения минералов до

тх выноса в осадочные толщи горного Крыма был многократным.

Минералогические ассоциации четвертичных отложений сложились под лиянием осадочных пород и — в значительно меньшей степени — средних и основных магматических интрузий. В их формировании не принимали частия какие-либо другие породы, что отличает горный Крым от восточного Кавказа, где ассоциации испытывали значительное влияние кислых эффуий, и Памира, где они определялись при участии метаморфических раций (1,2).

Минеральный состав ассоциаций четвертичных отложений горного Крыма наиболее сходен с составом северных районов восточного Кавказа, где среди терригенных минералов также находятся гранаты, ильменит и рутил. Вместе с тем, эпидот и ставролит, широко распространенные на восточном

Кавказе, для горного Крыма очень редки.

В заключение остановимся на небольшом вопросе методического порядка. Для выявления терригенных ассоциаций горного Крыма было проанализировано около тысячи проб разных отложений. Каждый анализ характеризовался достаточно неравномерным содержанием терригенных минералов, даже по сравнению с соседними пробами одной с ним минералогической ассоциации. Общие же закономерности проявлялись лишь при достаточном нисле исходных анализов. Последнее объясняется особенностями сильно расчлененного рельефа. Отсюда следует, что районирование современных отложений горных районов по минеральным ассоциациям требует значительного числа проб — маршрутного и единичного опробования по основным рекам для правильного выделения ассоциаций недостаточно.

Институт минеральных ресурсов Академии наук УССР г. Симферополь Поступило 6 III 1959

цитированная литература

¹ А. Б. Вистелиус, ДАН, 111, № 5 (1956). ² А. Б. Вистелиус, ДАН, 118, № 6 (1958).

ГЕОЛОГИЯ

Г. М. ВЛАСОВ и В. А. ЯРМОЛЮК

СТРУКТУРНО-ТЕКТОНИЧЕСКИЕ РАЙОНЫ КАМЧАТКИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 26 II 1959)

Полученные в последние годы геологами Дальневосточного и Пятого геологических управлений данные позволили уточнить геологическую структуру Камчатского полуострова. При составлении новой обзорной геологической карты Камчатки выяснились важные особенности, не показанные на

изданной в 1957 г. тектонической карте СССР (рис. 1).

Камчатка представляет молодую складчатую область, сложенную преимущественно кайнозойскими и тесно с ними связанными верхнемеловыми образованиями. В южной части Срединного хребта расположен срединный массив метаморфических и глубинных изверженных пород. В основных структурах полуострова проявляются два направления: меридиональное, соответствующее удлинению срединного массива, и северо-восточное, связанное с простиранием двух параллельных складчатых дуг. Одна из этих дуг, внешняя, проходит у восточного берега Камчатки (Восточный Камчат∍ ский хребет), другая, внутренняя, следут примерно оси полуострова (центральная и северная части Срединного хребта). Эти дуги являются важнейшими структурно-фациальными и структурно-металлогеническими зонами полуострова. Внешняя дуга состоит из антиклинального поднятия, сложенного верх немеловыми осадочными и вулканическими породами, в том числе ультраосновными. Поднятие окаймлено сложноскладчатым палеогеновым и нижнемиоценовым флишем. В офиолитовой и других толщах этой зоны, прорванных разнообразными интрузиями, находятся колчеданные рудопроявления с медью, никелем, кобальтом, местами с молибденом. В пределах внутренней дуги развиты почти исключительно кайнозойские вулканические породы. Здесь распространены руды ртути, сурьмы, золота, меди, молибдена, образовавшиеся в близповерхностных условиях и залегающие среди вторичных кварцитов и пропилитов.

У еще мало изученной поперечной, юго-восточной, зоны дислокаций, пересекающей полуостров у Петропавловска, дуги загибаются к востоку. За пределами Камчатки к югу внутренняя дуга продолжается в виде Большой Курильской островной цепи, внешняя же камчатская дуга, по-видимому, следует подводному выступу, протягивающемуся восточнее этой цепи, до Малых Курильских островов. На северо-востоке дуги продолжаются в Корякском нагорье. Особенно отчетливо там выражена внешняя дуга, которая

поворачивает к востоку и у устья р. Хатырки уходит за пределы материка на соединение со структурами Аляски.

Срединный массив наращивается в северном направлении молодыми антиклинальными складками, направление которых вблизи массива подчинено его меридиональному простиранию, а при удалении от него становится северо-восточным. Срединный массив и складчатые дуги являются основными камчатскими антиклинориями, орографически выраженными хребтами. Вдоль восточных полуостровов протягивается четвертый антиклинорий, представляющий собой относительно небольшое поднятие, сложенное палеогеновыми и миоценовыми вулканическими породами и флишем. Между

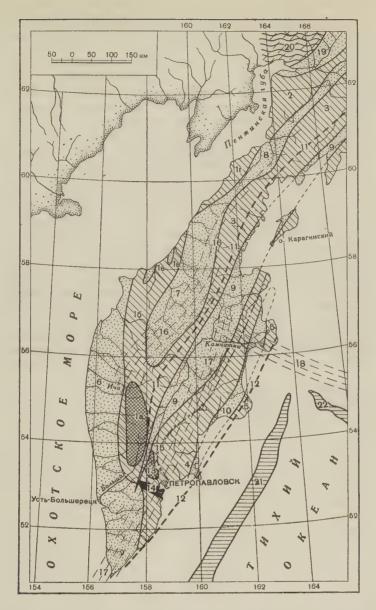


Рис. 1. Тектонические районы Камчатки. Антиклинории: I — Срединный Камчатский (Ia — Срединный массив метаморфических и глубинных изверженных пород, Ib — северная часть антиклинория, сложенная верхнемеловыми и третичными породами, Ib — Гаванская и Воямпольская антиклинальные ветви, Ie — возможное продолжение структур Срединного Камчатского антиклинория), 2 — Майнский, 3 — Камчатско-Корякский, 4 — Восточный Камчатский, 5 — антиклинорий восточных полуостровов. Синклинории: 6 — Западный Камчатский, 7 — Паланский, 8 — Парапольский, 9 — Центральная Камчатская впадина, 10 — Тюшевский синклинорий. Глубинные разломы: 11 — Центральный Камчатский, 12 — Восточный Камчатский. Структуры, связанные с поперечной Петропавловско-Малкинской зоной дислокаций: 13 — Ганальский массив метаморфических и глубинных изверженных пород, 14 — Начикинский грабен, 15 — изгиб оси Восточного Камчатского антиклинория. Наложенные четвертичные вулканические зоны: 16 — Срединная, 17 — Курило-Камчатская, 18 — Камчатско-Алеутская. Пограничные с мезозойской складчатой областью структуры: 19 — Пенжинский прогиб, 20 — окраина мезозойской складчатой области с наложенным Восточно-Азиатским вулканогенным почсом. Структуры, связанные с развитием новой геосинклинальной системы: 21 — Курило-Камчатская океаническая впадина, 22 — Алеутская океаническая впадина

антиклинориями располагаются синклинории, выраженные в современном рельефе понижениями и впадинами. Западный Камчатский, Паланский, Парапольский и Пенжинский синклинории с неогеновыми угленосными и нефтеносными отложениями представляют тыловой прогиб, разделенный на две части центральным поднятием; это ближайший аналог краевых прогибов срединных геосинклиналей. Центральная Камчатская впадина является внутренним прогибом между складчатыми дугами, а Тюшевский синклинорий — небольшим осложнением Восточного Камчатского антиклинория. Вблизи восточного берега Камчатки и к югу от Алеутских островов протягиваются океанические, передовые, впадины, присушие лишь окраинным геосинклиналям и обусловленные развитием к востоку от Камчатской складчатой области новой геосинклинальной системы.

С обеими молодыми складчатыми дугами полуострова сопряжены глубинные разломы, вдоль которых распространены мощные третичные и верхнемеловые вулканические толщи с большим числом гипабиссальных интрузий и рудопроявлений. На все указанные главные структурные элементы Камчатского полуострова накладываются три четвертичные вулканические зоны. Одна из них, более древняя, приурочена к тыловой части внутренней (вулканической) складчатой дуги Камчатки и совпадает с современным водоразделом Срединного хребта. Две другие, современные, находятся у восточного берега Камчатки и связаны с ростом Курило-Камчатской и Алеутской океанических впадин. Эти современные вулканические зоны являются аналогами окраинного вулканогенного пояса, сформировавшегося в Восточной Азии на границе мезозойской складчатой области и позднемеловых — кайнозойских геосинклинальных прогибов.

Дальневосточное геологическое управление г. Хабаровск Поступило 24 II 1959

ГЕОЛОГИЯ

В. К. ГОЛУБЦОВ и Г. И. КЕДО

К НАХОДКЕ ОТЛОЖЕНИЙ ЯСНОПОЛЯНСКОГО ПОДЪЯРУСА НИЖНЕГО КАРБОНА В ЧЕРНИГОВСКОЙ ОПОРНОЙ СКВАЖИНЕ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 II 1959)

Черниговская опорная скважина, пробуренная в 1949 — 1951 гг. в окреностях г. Любеч (хут. Пересаж), представляет большой интерес для пования геологического строения как Днепровско-Донецкой впадины, так Припятского прогиба. За последние годы опубликован ряд работ, которые гой или иной мере освещают разрез этой скважины (1-5). Здесь выделяютархейские, девонские (эффузивно-осадочная толща), каменноугольные, рмские и мезозойские отложения. Каменноугольные отложения расчлеются на средний и нижний отделы. В составе последнего установлены мюрский и визейский ярусы (1-4). При этом все авторы сходятся в мнении, со в разрезе Черниговской скважины отсутствуют турнейские и нижневийские (яснополянские) отложения.

В настоящей заметке авторы на основании детального описания разреза изучения микрофауны и спорово-пыльцевых комплексов несколько уточнот и детализируют расчленение части разреза Черниговской опорной кважины. Расчленение визейского яруса этой скважины, без описания, ыло дано в работе В. К. Голубцова (1). Возраст эффузивно-осадочной толци принимается за верхнедевонский (фаменский). Кровля этой толщи отбивется нами на глубине 1592,0 м. Выше по разрезу, в интервале глубин

1018—1592 м, залегают каменноугольные отложения.

Контакт девона и карбона здесь очень резкий. Эффузивно-осадочная толта на контакте представлена сильно каолинизированной, а в самой верхней асти — и пиритизированной брекчиевидной туфогенной породой, являюдейся древней корой выветривания. На ней резко трансгрессивно залегает есчаник темно- и грязно-серый, иногда зеленоватый, мелко- и среднезергистый, кварцевый, глинистый, местами слюдистый, иногда переходящий алевролиты. В песчанике встречаются редкие и тонкие прослои темно-сеых (местами до черных) песчанистых глин, с большим количеством обугившихся растительных остатков. Местами наблюдаются ризоиды, котоные пронизывают песчаник и отмечаются даже в туфогенной породе. Растиельные остатки в нижней части толщи пиритизированные. По-видимому, пиритизацией органического материала, накопившегося в основании карбона, и объясняется наличие большого количества пирита в кровле эффузивю-осадочной толщи. Следует отметить, что песчаник местами также носит леды каолинизации. Из нижней его части, с глубины примерно 1590,0 м, прослое темно-серой глины с растительными остатками, были определены иногочисленные споры: Euryzonotriletes variabilis Naum. (4%), E. trianguatus (4%), E. trivialis Naum. (10%), E. planus Naum. (2%), Trematozonoriletes variabilis (Waltz) var. irregularis (Andr.) Naum. (26 %), T. variabilis Waltz) var. fossulatus (Waltz) Naum. (6%), T. valeculosus (Waltz) Naum. 6%), T. gibberosus Naum. (5%), Dictyotriletes magnus Naum. (4%), Hymenozonotriletes macroreticulatus Naum. var. triangulatus Jush. in litt. (3%), H. pusilus Naum. (9%), Perisaccus primigenius Naum.

В комплексе преобладают виды спор с широкой оторочкой из групп Euryzonotriletes Naum. (до 30%) и виды из группы Trematozonotrilete Naum. (до 40 %). Указанный комплекс спор очень хорошо сопоставляется с спорово-пыльцевыми комплексами второго горизонта продуктивной свит Всходского района Смоленской обл. и второго (Сред — третьего (Сред) го

ризонтов восточной (Кораблино) и юго-западно Спаск-Деменск, Сухиничи, Думиничи) частей Под московного бассейна.

Мощность отложений сталиногорского горизонта которые мы выделяем в интервале 1586 — 1592 м составляет 6 м.

Выше по разрезу, в интервале 1586—1562,0 м, за легает в основном глинистая толща, представленная глинами темно-серыми и черными, плотными, слоисты ми, местами листоватыми, некарбонатными, иногда песчанистыми и слюдистыми на плоскостях наслоения, иногда углистыми, с обуглившимися растительными остатками, с тонкими прослоями углей. В ниж ней, а главным образом в верхней части толщи на блюдаются прослои слабо сцементированных песча ников серых и темно-серых, мелко- и среднезернистых, кварцевых, глинистых, часто слюдистых. Мощность этих песчаников в нижней части (их всего три) 0,3-0,6 м по керну, в верхней части залегает один пласт песчаника около 3,0 м мощностью. Растительные остатки в толще часто пиритизированные.

В двух образцах черной углистой глины, взятых из этой толщи, определены следующие многочисленные споры: Leiotriletes inermis (Waltz) Naum. (7%), L. platyrugosus (Waltz) Naum. (4%), Acanthotriletes parvispinosus (Luber) (4%), Lophotriletes parviverrucosus (Waltz) Jush. in litt. (6%), Trachytriletes subintortus Naum. (7%), Hymenozonotriletes pusilus (IB Ibr.) Naum. (обильно), H. limpidus Jush. in litt., Euryzonotriletes variabilis Naum. (3%), Trematozonotriletes variabilis (Waltz) var. irregularis (Andr.) Naum. (8%), T. bialatus (Waltz) Naum. (8%), T. variabilis var. spinosus var. n. (4%), T. gibberosus Naum. var. polizonalis Jush. in litt. (6%), Trilobozonotriletes inciso-trilobus Naum. (6%), Perisaccus primigenius Naum. (7%).

Отличительной чертой этого комплекса является резкое преобладание мелких спор без оторочки, пленчатых спор вида Hymenozonotriletes pusilus (Ibr.) Naum., а также видов из группы Trematozonotriletes Naum. (30%). Сохраняется также небольшое количество спор с широкой оторочкой. Вмещающие этот

Рис. 1. Геологический разрез Яснополянских отложений Черниговской опорной скважины: I — песчаник, 2 — алевролит, 3 — глина, 4 — глина карбонатная, 5 — известняк, 6 — уголь, 7 — эффузивы, 8 — каолинизация, 9 —пирит, 10 — растительные остатки, 11 — фауна

Чернигов CKB. 1-P 1562,0 1586,0

комплекс спор отложения мы относим к нижнему тульскому горизонту и сопоставляем этот комплекс с XVI спорово-пыльцевым комплексом С. Н. Наумовой, выделенным ею из нижнетульских отложений у д. Огаровой, а также

V V 10 8 11

аналогичными споровопыльцевыми комплексами нижнетульского горизонта кважин Припятского прогиба (район Ельска, Заозерная структура) (7,8).

Таким образом, отложения нижнетульского горизонта мы выделяем

интервале 1562—1586 м, т. е. они имеют мощность 24,0 м.

Выше, в интервале 1548—1562 м, залегает глинистая толща с двумя рослоями известняка. Глины темно-серые и черные, плотные, слоистые, ногда слюдистые на плоскостях наслоения, некарбонатные, с обуглившипися растительными остатками, иногда (на контакте с верхним известняом) с остатками фауны брахиопод и в этом случае — известковистые. Изестняки — темно- и светло-серые, крепкие, местами глинистые, кристалические. Нижний известняк, мощностью 0,10 м по керну, залегает в осноании толщи; верхний известняк, мощностью 1,5 м, — в средней части инервала 1555—1562,0 м. В известняках нами была встречена довольно обильая фауна фораминифер, которую еще ранее (1-3) определила также Н. Е.Бракникова. Наиболее характерные формы (по данным Н. Е. Бражникоой и нашим) Brunsia spirillinoides Raus., Endotira ex gr. similis Raus. et Reitl., E. crassa var. compressa Raus. et Reitl., Archaediscus karreri Brady, A. karreri var. nana Raus., A. krestovnicivi Raus., A. spirillinoides Raus., Eostaffella ex gr. mediocris Viss. Встречаются также гипераммины, аммоискусы (A. priscus Rauser), мелкие тетратаксисы, текстулярииды и др. овершенно отсутствуют такие формы, как килеватые эоштаффеллы, рэдиины, крупные Endothyra ex gr. crassa, E. omphalota, Archaediscus noelleri, A. moelleri var. gigas, водоросли Calcifolium, т. е. как раз те формы, оторые в Подмосковном бассейне (9) и Припятском прогибе (7) являются арактерными для алексинского горизонта. И, наоборот, в комплексе преобладают формы, характерные для верхней части тульского горизонта. Поэтому мы считаем, что указанный выше комплекс характеризует вмещаюцие его отложения как верхнетульские. Н. Е. Бражникова (2) сопоставляет »тот комплекс, называемый ею XIIa, с комплексом фораминифер из нижней пасти свиты C^vf Донбасса. Судя по списку фораминифер, который она приводит, XIIa комплекс следует относить, по нашему мнению, к верхнетульскому горизонту.

Типичный алексинский комплекс фораминифер указывается Н. Е. Браж-

никовой только в ее XII комплексе.

Таким образом, в интервале 1548—1562 м мы выделяем отложения верхнетульского горизонта, которые сопоставляем с аналогичными отложениями Припятского прогиба (7,8), Подмосковного бассейна (9) и нижней чатью свиты С^v I Днепровско-Донецкой впадины (1-4).

Выше, в интервале 1548—1513 м, залегает темно-серая глинистая толца с прослоями известняков, охарактеризованная обильной фауной фораминифер, указывающей на алексинский возраст этой толщи (середина зоны

С'f Днепровско-Донецкой впадины).

Институт геологических наук Академии наук БССР

Поступило 20 I 1958

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Д. Е. Айзенверг и др., Геол. журн., 13, в. 2 (1953). ² Д. Е. Айзенверг, Н. Е. Бражникова, Геол. журн., 16, в. 1 (1956). ³ Д. Е. Айзенверг и др., Геологическое строение и газонефтеносность Днепровско-Донецкой впадины и северо-западных окраин Донбасса, Киев, 1954. ⁴ Д. Е. Айзенверг, Стратиграи северо-запалных окраин доноасса, киев, 1954. - Д. Е. Аизенверг, Стратигра-ния и палеогеография нижнего карбона западного сектора Большого Донбасса, Киев, 1958. ⁵ Л. Г. Бернадская, Ф. Е. Лапчик, И. С. Усенко, ДАН, 95, № 6 (1954). ⁶ В. К. Голубцов, ДАН, 111, № 6 (1956). ⁷ В. К. Голубцов, Талеонтология и стратиграфия БССР, сборн. И. Минск, 1957. ⁸ Г. И. Кедо, Тр. Инст. геол. наук АН БССР, в. 1, 1958. ⁹ Д. М. Раузер-Черноусова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 62, сер. геол., № 19, 1948.

161

н. и. гриднев

ФАПИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НАДВОДНОЙ **ДЕЛЬТЫ АМУ-ДАРЬИ***

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 II 1959)

Надводная дельта Аму-Дарьи охватывает нижнюю часть долины этой реки, начиная от поворота у западных окончаний отрогов гор Султан-Уиз-Даг и далее к северу, до берегов Аральского моря, переходя здесь в подводную дельту. С запада она ограничена чинками Устьурта, с востока — пустыней Кызыл-Кумы.

Дельтовые осадки Аму-Дарьи — это типичные наземные образования. Согласно стадийному принципу (1), они относятся к равнинно-долинному фациальному поясу. Характеризуются алевритово-глинистым составом с подчиненными песчаными осадками, быстрой фациальной изменчивостью в раз-

резе и на площади.

Четвертичная толща дельты залегает на размытой поверхности верхнемеловых, местами палеогеновых отложений **, представленных синеватосерыми глинами и мергелями и содержащих пропластки известняков и мор-

скую фауну фораминифер и остракод.

Мощность отложений дельты различна: увеличивается в целом в осевой ее части и уменьшается в краевых участках. В разрезах буровых скважин у г. Чимбая и в 25 км к западу от него мощность четвертичной толщи (антропоген) вместе с современными осадками равна 70 м; в других местах она колеблется от 35 до 142 м. При этом современный покров дельты, образованный с конца последней трансгрессии Аральского моря (отложения с фауной Cardium edule), определяется в 12—15 м.

В отложениях дельты наблюдается отчетливое ритмическое строение их толщи. Ритмичность проявляется в периодической смене макро- и микрофаций и их различных литогенетических особенностях — петрографическом составе, окраске, содержании солей. На этой основе отложения дельты расчленены на четыре ритмические единицы — ритмопачки, хорошо увязывающиеся в разрезах скважин верхней части площади надводной дельть

(рис. 1).

В четвертичной толще дельты установлены те же макрофации, какие были выделены и в современных ее осадках (2): русловая, пойменная, озерноболотная, такыровидная и эоловая***. Однако объем и распространение их существенно отличаются.

Русловая макрофация. В ее составе установлены главно

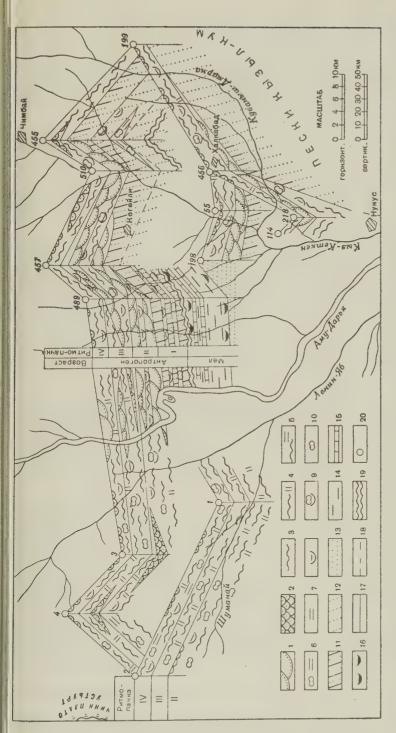
русловая и второстепеннорусловая микрофации.

Главнорусловая микрофация широко распространена в толще осадког осевой (центральной современной) части дельты. Отложена крупными по

^{*} Изучены по материалам буровых скважин (керн), предоставленных Институтов «Средазгипроводхлопок» с использованием результатов личных полевых исследований, про веденных совместно с В. И. Поповым и К. А. Набиевым (2).

** Возраст отложений определен М. Н. Граммом (антропоген, палеоген) и Е. А. Жу

^{***} В разрезе современных осадков дельты на рис. 1 отображен более полный соста микрофаций, чем в четвертичных.



5 — полойно такыровидная, 6 — озерно-такыровидная, 7 — такырная, 8 — протоково- и промоинно-болотная, 9 — протоково- и проотложений: Аму-Дарьи. Микрофации четвертичных отложений: І — главнорусловая, 2 — второстепеннорусловая, 3 — пойменная (полойная), 4 — луговая, ритмопачек. Фации меловых (морских) Дельты 13 — пески, 14 — глины, 15 — известняки, 16 — фауна, 17 — границы ритмопачек, 18 — предполагаемые границы Рис. 1. Схематический литолого-фациальный профиль четвертичных отложений верхней части надводной — линия размыва поверхности меловых отложений, 20 — номер скважины и ее устье моинно-озерная, 10 — озерпая, 11 — прируслово-барханная, 12 — вторично-барханная.

163

стоянно действующими руслами Аму-Дарьи, протекавшими в основном в пределах современной правобережной части дельты. В поперечном профиле дельты главнорусловые осадки представляют линзовидные тела значительной мощности (10—15 м) и протяженности (километры — в поперечном сечения дельты и десятки километров — в продольном), более выпуклые в своей верхней плоскости, резко разграничиваются от подстилающих и покрывающих их фаций. Состоят из серых, желтовато-серых и буроватых среднем крупнозернистых, реже мелкозернистых косослоистых алевритовых песков с прослоями пойменных, иногда озерно-болотных алевритово-глинистых осадков. В вертикальном разрезе толщи осадки главнорусловой микрофации развиты в средней ее части и значительно уменьшаются в количестве и мощности линз — в верхней.

Второстепеннорусловая микрофация распространена на всей изученной части дельты, но так же, как и главнорусловая, более развита в центральных ее участках; в разрезе толщи наблюдается всюду. Образована непостоянно действующими, часто мигрирующими водотоками — ответвлениями от главных русел. Представлена маломощными, в поперечном сечении, короткими линзами песчано-алевритовых осадков, нередко косослоистых и струйчато-слоистых, буроватых, зеленовато-охристых и сероватых, с пятнами

гидроокислов железа и растительными остатками.

Пойменная (полойная) макрофация широко развита в разрезе и на площади, более распространена на левобережной, пониженной части дельты, обильно заливаемой паводковыми водами (полоями). Осадки сложены алевритовыми глинами и глинистыми алевритами, горизонтальнослоистыми, тусклыми буроватыми, охристо-красными, зеленовато-охристыми, пятнистыми, с растительными остатками. Значительно выдержаны по площади на левобережье и изменчивы на правобережье дельты, где переслаиваются с осадками второстепеннорусловой фации. Мощность пойменных осадков варьирует в пределах от дециметров до нескольких метров и редко достигает 8—10 м.

Озерно-болотная макрофация. Так же как и в современных отложениях, развита преимущественно в западной части дельты, более благоприятной для формирования застойных фаций, реже отмечается среди пойменных и русловых осадков восточной части дельты. Установлена в различных частях четвертичной толщи. Представлена синевато-серыми, пятнистыми (ржавые, фиолетовые, зеленые тона) глинами с обуглероженными остатками растений и пресноводной фауной остракод (Cypride is literated).

toralis Br. и др.).

Такыровидьми др., такыровидьми кертан из макрофация. В разрезах скважин установлена в немногих местах. Исходя из широкого распространения такыровидных (и такырных) фаций на площади современной дельты, отложения ее в четвертичной толще, по-видимому, не менее значительны. Характерными для такыровидной фации являются образцы керна, извлеченные из скважины у г. Чимбая с глубин 51, 58 и 59 м. Залегает здесь среди зеленовато желтых прируслово-барханных песков. Представлена глинистыми алеври тами и алевритовыми глинами, обладающими отчетливой горизонтальной слоистостью, с толщиной слойков 2,5—3 мм; как и слоистость, столь же часто изменяется и окраска осадков, чередуясь от светлой красновато-охри стой до более яркой охристо-красной. Во всех установленных пунктах осад ки относятся к первичной (такыровидной) фации, обязанной отложению ее в пойме реки во время разливов.

Эоловая макрофация. Выделены прируслово-барханная г

вторично-барханная микрофации.

Прируслово-барханные песчаные осадки возникли в результате перевеи вания ветром русловых и пойменных отложений, поэтому встречаются сов местно с ними, образуя крупные скопления барханных гряд и бугров. В раз резе четвертичной толщи наиболее мощные их отложения установлень в нижних горизонтах. Представлены мелкозернистыми зеленовато-охристы

и песками и алевритами. Содержат обломки раковин пресноводных остра-

од.

Вторично-барханная микрофация представляет переотложенные эоловоавнинные материковые пески пустыни Кызыл-Кум — зеленовато-желтые, орошо отсортированные, с округленными зернами кварц-полевошпатового остава.

Рассмотрение дельтовых фаций Аму-Дарьи в пределах изученной площади озволяет отметить следующие наиболее важные этапы в жизни этой реки.

1. Наибольшая активность Аму-Дарьи относится ко времени отложения редней части четвертичной толщи, где рекой накоплены мощные и выдержанные на площади правобережной дельты грубые русловые (главноруслоые) осадки.

2. Аму-Дарья или отдельные крупные ее протоки свое крайнее восточное оложение за время формирования дельты занимали на меридиане г. Ке-

ейли и во всяком случае не распространялись далее г. Чимбая.

3. Современное положение основного русла Аму-Дарьи на площади ельты является в то же время и крайним западным ее положением за время

ормирования дельтовых осадков.

4. Смещение основного русла Аму-Дарьи к западу происходило в начале тложения дельтовых осадков за счет общего уклона в этом направлении очетвертичной равнины; позднее рекой накопилась мощная толща руслоых осадков, обусловивших значительную выпуклость поперечного профиля ельты и оттеснивших основное русло реки в западную, наиболее пониженую часть дельтовой равнины.

Институт геологии Академии наук УзССР Поступило 12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Попов, Тр. июньской сессии АН УзССР в 1947 г., Ташкент, 1948. В. И. Попов, Н. И. Гриднев, К. А. Набиев, Литология кайнозойских оласс Средней Азии, ч. III, фации равнинно-долинных формаций (на примере современных адводнодельтовых отложений р. Аму-Дарьи). Изд. АН УзССР, Ташкент, 1956.

И. А. КОРОБКОВ и Р. К. МАКАРОВА

К СТРАТИГРАФИИ ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НИЗОВЬЕВ АМУ-ДАРЬИ В СВЯЗИ С НОВЫМИ НАХОДКАМИ МОЛЛЮСКОВ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 28 II 1959)

В 1957 г. палеонтолого-стратиграфическая партия Узбекского геологического управления производила геологические работы в низовьях Аму-Дарьи, во время которых как в естественных выходах, так и в кернах буровых скважин были собраны раковины моллюсков, изучавшиеся авторами

совместно в Ленинградском государственном университете.

Палеогеновые отложения в низовьях Аму-Дарьи, так же как на южном и западном побережьях Аральского моря, имеют мощность, не превышающую 225 м. Они трансгрессивно залегают на верхнемеловых породах, отделяясь прослоем гравелита. Соотношение палеогеновых и меловых пород на западном берегу Аральского моря у мыса Ак-тумсук детально изучено А. Л. Яншиным (3). Здесь самыми древними породами палеогенового возраста являются небольшой мощности (12,95 м) нуммулитовые известняки, которые в нижней части содержат среднеэоценовые, а в верхней — верхнеэоценовые нуммулиты и мелкие фораминиферы. Скважины в районе г. Чимбай, Кара-узяк, Тахта, Купыр показали, что и в низовьях Аму-Дарьи палеогеновые отложения имеют в основании небольшой мощности (0,8 — 4,5 м) плотный, белый, несколько песчанистый известняк с пиритовыми стяжениями и фосфоритовой галькой внизу и с прослоем гравелита на контакте с верхнемеловыми породами. Как и на мысе Ак-тумсук, известняки в низовьях Аму-Дарьи покрываются серовато-коричневыми уплотненными мергелями, чередующимися с мергелистыми светлыми известняками общей мощностью 40—45 м. На мысе Ак-тумсук в аналогичных породах найдены зубы рыб и мелкие фораминиферы ((3), стр. 267), определяющие верхнеэоценовый возраст. В низовьях Аму-Дарьи в прослоях известняков встречены раковины Anomia sp. и Variamussium. Последние близки к V. captiosum Korob.((1), стр. 481) из среднеэоценовых отложений Северного Кавказа, но отличаются сильно ослабленной радиальной скульптурой левых створок. Такие же раковины известны из верхней части тасаранской свиты многих мест Казахстана и в сходных породах Кызылкумов. И. А. Коробковым подобные раковины находились в основании слоев с Lyrolepis caucasica Rom. на Северном Кавказе. Отделяясь прослоями светлых и светло-серых крепких мергелей до 6 м мощности, на всей территории низовий Аму-Дарьи залегает весьма выдержанная толща мергелистых глин, мощностью до 60 м. В нижней части они или кирпично-красные, или малиновые, а в верхней светло-зеленые: В толще мергелистых глин были найдены следующие виды моллюсков: Variamussium fallax Korob., Palliolum mayeri Hofm. var. laricata Korob., Gryphaea brongniarti Bronn var. queteleti Nyst, Astarte Ibosqueti Koen., Dientomochilus cf. planus Beyr., Fusus sp., Cyrtodaria transcaspica Korob. et Miron. u Isocardia eichwaldiana Rom. var. mica Ovetsch.*.

^{*} Два последних вида найдены в обнажениях на возвышенности Бельтау.



Рис. 1. I — Nucula compta Goldf., $2\times$; 2 — Nuculana perovalis Koen., $4\times$; 3 — Abra bosqueti Semp., $4\times$; 4 — Cardita lucovichi Ruch., $6\times$; 5 — Astarte bosqueti Koen., $4\times$; 6 — Astarte ustjurtensis Iljina, нат. вел.; 7 — Variamussium sp., $2\times$; 8 — Variamussium fallax Korob., $2\times$; 9 — Chlamys (Forma acommodata Pseudamussium) cossmanni Koen., $4\times$; 10, 11 — Chlamys cisaralica sp. n. (10 — голотип, $2\times$, 11 — паратип, $6\times$); 12 — Palliolum mayeri Hofm. var. laricata Korob., $2\times$; 13 — Cuspidaria variocostata Korob., нат. вел.; 14 — Cuspidaria ninae Korob., $2\times$; 15 — Corbula conglobata Koen., $2\times$; 16 — Pleurotoma explanata Koen., $3\times$; 17 — Scaphander dilatatus Phill., $4\times$; 18 — Dientomochilus cf. planus Beyr., $4\times$; 19 — Ficus crassistria Koen., $4\times$; 20 — Aturia zigzag Sow., нат. вел.; 21 — Gryphaea brongniarti Bronn. var. queteleti Nyst., $2\times$; 22 — Cyrtodaria transcaspica Korob. et Miron., нат. рел.; 23, 24 — Isocardia eichwaldiana Rom. var. mica Ovetsch. 1—6, 9, 13—17, 19 — олигоценовые (хадумские) моллюски из района г. Чимбая; 7—12, 18, 21—24 — рерхнеэоценовые моллюски из района г. Чимбая; 7—12, 18, 21—24 — рерхнеэоценовые моллюски из района г. Чимбая



Этот комплекс видов заслуживает большого интереса, так как включает виды, очень характерные для белоглинского горизонта фораминиферовых слоев Северного Кавказа (а в частности для зоны Variamussium fallax (²)), и виды, часто встречающиеся в нижней части чеганской свиты. Cyrtodaria transcaspica Korob. et Miron. и Isocardia eichwaldiana Rom. var. mica Ovetsch. помимо чеганской свиты известны в исфаринской свите Средней Азии.

Над мергельными глинами без признаков несогласия залегают сероватозеленые тонкослоистые некарбонатные глины до 120 м мощностью. В нижней
части этих глин встречены мелкие нуммулиты. В глинах обнаружены следующие виды моллюсков: Nucula compta Goldf., Nuculana perovalis Koen.,
Astarte bosqueti Koen., A. ustjurtensis Iljina, Cardita (Venericardia) lucovichi Ruch., Bathyarca saxonica Koen., Cuspidaria variocostata Korob., C.
minae Korob., Corbula conglobata Koen., Ficus (Fulguroficus) crassistria
Koen., Pleurotoma explanata Koen., Scaphander dilatatus Phill. Большинство видов из этого комплекса относится к числу наиболее характерных
видов для хадумского горизонта майкопской свиты Кавказа. В целом этот
комплекс определяет олигоценовый возраст зеленых некарбонатных глин
низовья Аму-Дарьи.

В породах нижней части верхнеэоценовых отложений, вскрытых бурением у сел. Чимбай, обнаружены две левые створки нового вида, диагноз

которого приводится ниже.

C hlamys cisara ica sp. n. Рис. 1, 10, 11

Диагноз. Левые створки маленькие (диаметр 4,5; 8,0 мм), обычного пектиноидного очертания, с апикальным углом ~100°, с радиальной и концентрической скульптурой на наружной поверхности и укрепительными радиальными ребрами на внутренней. Радиальных ребер 50—52. Они двух порядков, чешуйчатые. Чешуйки ребер первого порядка бугорчатые вверху, остротреугольные в средней части ребра и подкововидные внизу. Чешуйки ребер второго порядка шиповидные. Межреберные промежутки у паллиального края в 2—3 раза шире ребер. Концентрические ребра очень тонкие, усаженные шипиками. Промежутку между двумя чешуйками основного радиального ребра соответствует 5—7 концентрических ребрышек. Переднее большее ушко несет 7, а заднее 4 радиальных ребра. На внутренней поверхности помимо негативной скульптуры видно 12 укрепительных ребер, начинающихся на различных расстояниях от макушки и оканчивающихся на разных уровнях вблизи паллиального края.

Близкие виды неизвестны.

Материал хранится в Музее кафедры исторической геологии Ленинградского государственного университета.

Ленинградский государственный **у**ниверситет им. А. А. Жданова

Поступило 27 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

И. А. Коробков, Тр. Геологической службы Грознефти, в. 9, 1937.
 И. А. Коробков, Тр. Нефтяного геол.-разв. инст., сер. А, в. 113, 1939.
 А. Л. Яншин, Геология Северного Приаралья, М., 1953.

ГЕОЛОГИЯ

В. М. МОРАЛЕВ

ВОЗРАСТ УЛЬТРАОСНОВНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД АЛДАНСКОГО ЩИТА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 II 1959)

За последние годы (1954—1959 гг.) в процессе проведения аэромагнитных, геолого-съемочных и поисковых работ на Алданском щите геологами производственных организаций Министерства геологии и охраны недр было открыто несколько массивов щелочных и ультраосновных пород. Первое время (до 1957 г.) эти своеобразные платформенные массивы центрального типа некоторыми исследователями (В. В. Архангельская, А. Г. Қац, С. П. Стоялов и др.) относились к комплексу послеюрских интрузий щелочных и субщелочных (щелочно-земельных) пород, широко распространенных на Алданском щите и получивших достаточно полное освещение в работах Ю. А. Билибина, Ю. К. Дзевановского (1,3) и др. Позднее была высказана мысль (Ю. К. Дзевановский, В. М. Моралев, Н. Д. Зленко, А. А. Ельянов) о необходимости объединения интрузий ультраосновных — щелочных пород в особый комплекс, отличный от комплекса щелочных и щелочно-земельных пород, однако также принадлежащий по времени своего образования к мезозойской эре. Приблизительно в это же время стали известны данные Н. Н. Геракова и А.И. Пухарева (2) о более древнем возрасте ультраосновных пород Инаглинского массива (по сравнению с сиенитами) и о наличии в Алданском районе гальки щелочных пород в отложениях средней и верхней юры, что позволило этим авторам доказать существование более древних (чем послеюрские) интрузий щелочных и щелочно-земельных пород. Опираясь на указанные данные и учитывая материалы В. В. Архангельской и А. А. Ельянова (1956—1957 гг.) по Кондерской интрузии, где этими геологами также был установлен относительно более древний возраст дунитов и пироксенитов по сравнению с диоритами, монцонитами и щелочными породами, Ю. М. Шейнманн (1958 г.) высказал предположение (4) о возможной принадлежности ультраосновных и щелочно-земельных пород к различным интрузивным эпохам.

Новые данные, полученные в 1958 г. Н. Д. Зленко, Л. И. Махониной А. Н. Мильто при изучении Ингилийского массива щелочных пород, позволяют решить остававшийся до того открытым вопрос о возрасте комплекса

ультраосновных и щелочных пород Алданского щита.

Указанными исследователями были подтверждены наблюдения В. А. Ярмолюка (5) о существовании в среднем течении р. Ингили докембрийской (предюдомской) куполообразной структуры диаметром около 12—15 км, имеющей в плане овальную форму. В ядре Ингилийского купола обнажаются протерозойские гнейсы, амфиболиты и граниты, прорванные интрузией щелочных пород. Крылья сложены терригенно-карбонатными породами синийского комплекса, в составе которого выделяются отложения омахтинской, эннинской, омнинской, малгинской, ципандинской, лахандинской и кандыкской свит. Углы падения пород синийского комплекса вблизи протерозойского ядра нередко достигают 90° и почти везде не меньше 70—80°. По мере удаления от центра углы падения в синийских породах быстро уменьшаются до 50—30° и в 3—5 км от крайних выходов протерозоя составляют всего 5—10°.

Таким образом, устанавливается существование своеобразной куполоидной (диапирообразной) структуры, в которой вокруг протерозойского
пра наблюдается крутой изгиб слоев при спокойном, практически горизональном, залегании последних на огромных, по площади, соседних территоиях. Располагающийся в центральной части купола массив ийолит-мельэйгитов окружен кольцом нефелиновых, канкринитовых и других сиениов, вмещающих жильные тела карбонатитов. Концентрическое строение
Інгилийского массива, так же как и других интрузий этого комплекса, подркивается тем, что среди протерозойских гнейсов, в различной степени
енитизированных, имеются жилы и тела неправильной формы, сложенные
фелиновыми сиенитами и карбонатитами. Куполообразная структура, анаогичная описанной выше, известна и в другом участке Алданского щита.

Та Кондерском массиве ультраосновных — щелочных пород наблюдается
эчно такой же резкий изгиб слоев осадочных синийских пород вокруг
нтрузии, как и на Ингили. Следовательно, и здесь имеется куполообразая структура, вполне аналогичная Ингилийской.

Естественно предположить, что образование указанных куполовидных груктур генетически связано с интрузиями ультраосновных — щелочных ород. Специфика механики внедрения интрузий ультраосновного — щелочого состава, вероятно, обусловила образование специфических (куполочидных) структур, кстати сказать, совершенно не характерных для интру-

ий щелочных и щелочно-земельных пород.

Участие синийских отложений в строении Ингилийского и Кондерского куполов позволяет утверждать, что последние сформировались не ранее позднесинийского времени. В то же время доломиты и доломитизированные известняки юдомской свиты нижнего кембрия, как указывал В. А. Ярмолюк (5), на участке Ингилийской структуры залегают горизонтально и не подвержены практически почти никаким дислокациям. Это подтверждается новыми данными Н. Д. Зленко, Л. И. Махониной и А. Н. Мильто, согласно которым кембрийские отложения ложатся горизонтально как на синийские, так и на протерозойские образования, а также и на щелочные породы, карбонатиты фениты. Повсеместно в основании юдомской свиты отмечается горизонт тесчаников, в которых нигде, даже в случаях непосредственного соприкосновения кембрийских пород со щелочными породами и фенитами, не фиксируется никаких контактовых изменений.

Благодаря тому, что доломиты юдомской свиты слагают водоразделы и вершины гор на участке Ингилийской структуры, на аэрофотоснимках великоленно дешифрируются соотношения кембрийских и синийских пород. Первые повсеместно залегают горизонтально, «бронируя» водоразделы и обусловливая своеобразие форм рельефа (столообразные возвышенности), а вторые вздернуты вблизи протерозойского ядра структуры, давая характерный рисунок вертикально залегающих или круто наклоненных слоев.

Приведенные данные позволяют дать вполне однозначное решение вопроса о возрасте Ингилийской куполообразной структуры и о времени внедрения Ингилийского массива щелочных пород и карбонатитов. Представляется также очевидной и принадлежность Ингилийского массива к комплексу ультраосновных — щелочных пород Алданского щита.

Таким образом, в настоящее время можно с полной уверенностью определить возраст всего комплекса как позднесинийский— докембрийский (предюдомский), а следовательно, доказать и его полную геологическую

и генетическую самостоятельность. Всесоюзный аэрогеологический трест

Министерства геологии и охраны недр СССР

Поступило 7 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Билибин, Петрография СССР, 1, в. 10 (1941). ² Н. Н. Гераков, А. И. Пухарев, Бюлл. научн.-техн. информ. Мин. геол. и охр. недр СССР, № 5/10 (1957). ³ Ю. К. Дзевановский, Матер. геол. и полезн. иск. Вост. Сибири, в. 19, 1945. ⁴ Ю. М. Шейнманн, Сов. геол., № 1 (1958). ⁵ В. А. Ярмолюк, Сборн. Матер. геол. и полезн. ископаемых Дальн. Востока, 1946.

с. в. москалева

О ВОЗРАСТЕ И СТРУКТУРЕ МАССИВА КРАКА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

(Представлено академиком ^чД. В. Наливкиным 19 II 1959)

Гипербазитовый массив Крака, расположенный на западном склоне Южного Урала, относится к крупнейшим гипербазитовым комплексам Урала. Однако изучен он сравнительно слабо, и до сих пор существуют самые противоречивые представления о его строении и возрасте и о взаимоотношении гипербазитов с окружающими их породами. Так, например, одни исследователи считают гипербазиты этого массива очень молодыми — пермо-карбоновыми, прорывающими вмещающие толщи (В. П. Логинов, К. П. Лященко), другие же признают их кембрийскими и более древними, чем окружающие толщи (Д. Г. Ожиганов (4, 5)).

Геолого-петрологические исследования этого массива, проводившиеся нами в последние годы, позволили выявить ряд важных и интересных его

особенностей

Массив Крака располагается в центральной части белорецко-зилаирского синклинория, образуя в нем антиклинальное поднятие. Синклинорий сложен серией вулканогенно-осадочных толщ, возраст которых, согласно Д. Г. Ожиганову, датируется от ордовика до верхнего девона, причем непосредственно к массиву примыкает вулканогенно-осадочная бетринская свита, имеющая возраст S_2 — D_1 (4 , 5). В. П. Логинов, полагая, что массив Крака прорывает зилаирскую свиту (D_3), отнес его к пермо-карбоновым образованиям, и это его мнение получило широкое распространение. Однако новейшими исследованиями было установлено, что зилаирская свита нигде не контактирует с массивом и отделена от него полосой развития более древних отложений, относимых Д. Г. Ожигановым к бетринской свите (S_2 — D_1), а более поздними исследователями — к ордовику. Наши исследования контактов массива с окружающими его толщами также показали, что аспидные и филлитовидные сланцы и песчаники, контактирующие с массивом Крака, местами непосредственно по простиранию переходят в фаунистически) охарактеризованные отложения ордовика.

В верховьях ключа Шейшного нами наблюдались следующие взаимоотношения между породами массива и окружающими его толщами. На серпентиниты массива, подвергшиеся обычному в контактовой зоне окремнению, непосредственно налегают конгломераты, галька которых представлена главным образом окремненными серпентинитами и в меньшей мере — кварцитами. Цемент конгломерата в основном кремнистый. К востоку, по мере удаления от гипербазитов, пачка конгломератов мощностью до 5 м сменяется гравелитами изатем песчаниками, по простиранию которых располагаются фаунистически охарактеризованные песчаники ордовика. Такие же конгломераты обнаружены нами и в других местах на контакте массива с песчани-

ками (рр. Б. Саргея, Сухоляд).

Следует отметить, что встреченные нами конгломераты по своему составу чрезвычайно сходны с описанными $M.\, И.\, \Gamma$ аранем конгломератами центральной зоны $\mathrm{У}$ рала (2), относимым им к айской свите (P_2 Cm $^{\mathrm{ais}}$). В краевой зоне массива серпентиниты секутся многочисленными дайками диабазов

входящих, по общему представлению, в состав пород бетринской свиты

 $(S_2 - D_1)$.

При детальном изучении характера контактовых взаимоотношений пород массива с окружающими его толщами обращает на себя внимание та особенность, что близ контактов с любой из толщ, независимо от состава слагающих ее пород, гипербазиты массива подвергаются интенсивной серпентинизации, а непосредственно у контактов — и последующему окремнению, с образованием различных типов окремненных серпентинитов, в то твремя как в породах, примыкающих к массиву толщ, никаких приконтактовых изменений не наблюдается. Такой характер контактов необычен для рвущих интрузивных образований. Это подчеркивается не менее необычными соотношениями структур массива и окружающих его толщ.

В белорецко-зилаирском синклинории, в котором располагается массив Крака, все структуры имеют северо-восточное, близкое к меридиональному простирание, что вполне типично для уральской геосинклинали. В северовосточном направлении вытянут также и массив Крака. Однако ориентировка первичных структур (полосчатость, трахитоидность) внутри самого

массива резко не совпадает с этим общим для Урала направлением.

Массив Крака сложен гипербазитами, среди которых выделяется несколько разновидностей: дуниты, гарцбургиты, лерцолиты, верлиты, пироксениты, причем главную массу пород составляют гарцбургиты, близкие дунитам. Все эти разновидности располагаются полосами, соединенными между собой постепенными переходами. Такие полосы имеют отчетливое северозападное простирание, близкое к широтному. В этом же направлении располагаются мелкие вытянутые тела пироксенитов, габбро, гранато-серпентиновых пород. Эта особенность строения массива, отмеченная еще Г. А. Соколовым (6), подчеркивается директивной текстурой и полосчатостью слагающих его пород, имеющих простирание СЗ 280—320°.

Трахитоидность, обусловленная более или менее субпараллельным расположением вытянутых зерен оливина и пироксена, присуща всем разновидностям гипербазитов и, как показывает детальное структурное картирование, распространена в массиве повсеместно. Падение плоскости трахитоидности — преимущественно на юго-запад под углом 60—80° — также составляет локальную особенность массива Крака и не характерно для окружающих его толщ, которым свойственны восточные азимуты падения под срав-

нительно пологими углами (10—40°).

Направление хромитовых шлиров, линз, участков густой вкрапленности и жилоподобных образований хромита также совпадает с ориентировкой полосчатости и трахитоидности вмещающих их гипербазитов и вытянуто в северо-западном направлении с падением главным образом на юго-запад под

крутыми углами.

Ориентировка вторичных структур в массиве Крака не совпадает с ориентировкой его первичных структур и, как правило, имеет северо-восточное направление. Сюда относятся полосы интенсивных тектонических нарушений, широко распространенные в массиве Крака и проявляющиеся в виде густой трещиноватости, переходящей в тонкое рассланцевание. В участках наиболее резко выраженного рассланцевания отмечается появление ультрамилонитов с возникновением зон псевдотахилитов. Секущее расположение таких зон относительно трахитоидности породы наблюдается даже под микроскопом, где можно видеть, что более или менее мощные полосы псевдотахилитов всегда секут указанную текстуру породы. Как известно, на Урале северо-западные простирания свойственны толь-

ко древним толщам, имеющим докембрийский возраст. Больше того, это

направление является одним из их диагностических признаков (1).

Таким образом, на основании изложенного фактического материала мож-

но сделать следующие выводы.

1. Гипербазитовый массив Крака контактирует с ордовичскими образованиями, но не прорывает их. Присутствие на контактах его конгломератов, подстилающих ордовичские отложения, позволяет судить о трансгрес-

сивном налегании ордовика на массив.

2. Массив залегает в зоне белорецко-зилаирского синклинория и вытянут согласно простиранию самого синклинория и толщ, его образующих, в северо-восточном направлении.

3. Вторичные, более молодые, структуры массива ориентированы в том же северо-восточном направлении, совпадая с соответствующими элементами

пород, образующих белорецко-зилаирский синклинорий.

4. Первичные структуры массива, пересекающиеся его вторичными структурами, имеют северо-западное простирание, т. е. совпадают с древ-

нейшими регионально-структурными элементами Урала.

5. Эти данные заставляют полагать, что массив имеет не пермо-карбоновый возраст, как это было принято полагать, но более древний, чем окружающие его ордовичские и силурийские отложения. Наличие в массиве первичных структур северо-западного простирания, свойственных на Урале только его древнейшим толщам, соответствующим докембрийским комплексам Русской платформы, является косвенным указанием на возраст самого массива. Вполне вероятно, что формирование ультраосновных пород массива Крака происходило в те древнейшие времена, о которых «... нельзя даже сказать, представлял ли тогда Урал самостоятельную геологическую область или был построен так же, как Сибирская или Русская платформа» ((3), стр. 14).

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Поступило 4 II 1959

ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Гарань, Тр. XVII Международн. геол. конгр., М.—Л., 1937, стр. 173. ² М. И. Гарань, Тр. Горно-геол. инст. Уральск. фил. АН СССР, в. 17, № 1, 1950. ³ Д. В. Наливкин, Геологическая история Урала, Свердловск, 1943. ⁴ Д. Г. Ожиганов, Геология хребта Урал-Тау и района перидотитового массива Южного Урала, Уфа, 1941.
⁵ Д. Г. Ожиганов, Уч. зап. Башкирск. гос. пед. инст., в. IV, 55 (1955).
⁶ 1. А. Соколов, Тр. Ломоносовского инст. АН СССР, М., 1938.

ГЕОЛОГИЯ

Э. А. СЕВЕРОВ и Э. И. ТИХОМИРОВА

КАЙНОЗОЙСКИЕ БАЗАЛЬТЫ НА ЮЖНОМ СКЛОНЕ - МОНГОЛЬСКОГО АЛТАЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 28 II 1959)

Во время полевых работ на южном склоне Монгольского Алтая в долине ручья Карачора (бассейн р. Ку-Иртыс) Э. А. Северовым были встречены необычные для данного района породы, образующие четко выраженные покровы на вершинах невысоких столовых гор. В поле породы были определены как базальты.

Базальтовый покров имеет практически горизонтальное залегание и видимую мощность от 10 до 50 м; верхние горизонты покрова, по-видимому, частично уничтожены эрозией. Имеется несколько близрасположенных выходов этих базальтов, разобщенных долинами небольших саев, однако обшая площадь покрова невелика и не превышает первых квадратных километров. Базальтовый покров лежит на серых и зеленовато-серых кварцевослюдистых и кварцево-хлоритовых сланцах, относимых к среднему девону, и частично на более молодых, по-видимому, верхнепалеозойских, гранитоидных породах Верхне-Иртышского батолита. Сланцы очень сильно дислоцированы и в различных участках имеют разное залегание, однако преобладают крутые падения на В и ВЮВ (85—120°) и СВ (300—320°). В подошве базальтового покрова сланцы перемяты еще более интенсивно, сильно трещиноваты и имеют буроватый цвет за счет ожелезнения.

Базальтовый покров довольно четко стратифицирован в вертикальном разрезе, однако мощности отдельных горизонтов варьируют чрезвычайно сильно. Наиболее часто встречающиеся разновидности — массивные базальты, слагающие нижнюю часть покрова, и пористые базальты, занимаю-

щие среднюю и верхнюю его части.

Внешний облик лав типичен для базальтоидных пород. Они имеют темно-серую до черной окраску, иногда с красноватым оттенком вследствие гематитизации. Петрографическое изучение пород, проведенное Э. И. Тихомировой, показало, что лавы чрезвычайно интересны по своему минеральному составу. Главными минералами, слагающими породу, являются оливин, моноклинный пироксен, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, анальцим; второстепенными — биотит и редко эгирин; вторичными — иддингсит, гематит и цеолиты.

Оливин. Среднее содержание в породе $15\,\%$. Образует идиоморфные кристаллы размером 0.3-0.4 мм. Оптически отрицательный. $2\ V=88^\circ$.

Частично или полностью замещен иддингситом.

Пироксен (25—30% породы) представлен буровато-розовым или буроватым титан-авгитом со структурой песочных часов. $2V=56^\circ$; $c:N_g=48^\circ$, $N_g-N_p=0$,025. Образует кристаллы изометричной или слабо вытянутой формы размером до 0,5—0,6 мм.

Плагиоклаз (25-30% породы) представлен олигоклазом № 18 ($n_g=1,544;\;n_m=1,539,\;n_p=1,536$). Полисинтетические двойники (карлсбадские или альбитовые) обычно очень тонкие с нечеткими границами.

Встречаются кристаллы со слабо выраженным золельным строением, причем состав ядра приближается к первым номерам андезина, а периферическая часть имеет состав альбита. Размер кристаллов плагиоклаза — до 1,5-2 мм в длину.

Калиевый полевой шпат (10—15% породы) образует простые несдвойникованные кристаллы размером до 1,5 мм в поперечнике с хорошей спайностью. Оптически отрицательный. 2 $V=80^\circ$; $n_m=1,531$.

Частично замещается цеолитами.

А нальцим (5—10% породы) встречается в виде ксеноморфных зерен размером до 1,5 мм в поперечнике. Обычно заполняет промежутки между другими минералами. Спайность выражена слабо, n=1,494. Структура породы от полнокристаллической до витрофировой, причем в витрофировых разностях отсутствуют калиевый полевой шпат и анальцим и вместо них присутствует бурое стекло с показателем преломления 1,518-1,520. Зерна плагиоклаза часто собраны в перистые пучки и обнаруживают тенденцию к вариолитовому строению. Встречаются разновидности лав, в которых роль стекла выполняет анальцим.

В табл. 1 приводятся химические анализы этих пород и их числовые характеристики, полученные путем пересчета по методу А. Н. Заварицкого (аналитик — З. Т. Қатаева).

 SiO₂
 TiO₂
 Al₂O₃
 Fe₂O₃
 Feo MnO MgO
 CaO Na₂O
 K₂O H₂O - H₂O+
 П.п.п.
 Сумма

 Обр. № 1
 49,003,08 13,95 9,03 1,89 0,26 5,68 7,56 3,36 3,76 1,32 48,08 3,06 16,34 7,42 2,15 0,26 5,64 7,80 2,42 2,86 1,30 2,41 не обн.
 100,42 99,75

Таблица 1

Обр. № 2 48,08 3,06 16,34 7,42 2,15 0,26 5,64 7,80 2,42 2,86 1,30 2,41 не обн. 99										99,75		
	a	ь	С	S	f'	m'	c'	n	t	φ	Q	a:c
Обр. № 1 Обр. № 2	12,9	25,7 22,8	2,9	58,5 60,6	37,8 40,0	37,9 44,5	24,5 15,5	57,4 55,8	4,6	29,8 29,2	11,7 5,5	4,45 1,55

Примечание. Образец № 1—базальт массивный, образец № 2 — базальт пористый_

Как следует из петрографической характеристики и данных химических анализов, описанные породы являются весьма редкими образованиями и могут быть, очевидно, отнесены к группе щелочных анальцимовых базальтов. Основное отличие их от обычных анальцимовых и других щелочных базальтоидных пород заключается в том, что они содержат кислый плагиоклаз. Подобного рода базальтоидные породы с необычно кислым плагиоклазом и калиевым полевым шпатом были описаны лишь Г. Томасом в 1911 г. под названием скомеритов и марлезитов.

Прямых указаний на возраст описанных выше базальтоидных пород

не имеется. Косвенные данные сводятся к следующему.

1. Горизонтальное залегание, значительная «свежесть» этих пород и отсутствие каких-либо признаков метаморфизма, в то время как все известные в этих районах палеозойские образования (мезозойские отсутствуют вообще) чрезвычайно сильно метаморфизованы и дислоцированы.

2. Отсутствие в них каких-либо гидротермальных образований, столь характерных в этом районе для всех метаморфических и изверженных

пород.

3. Расположение базальтового покрова в небольшом опущенном тектоническом блоке, ограниченном разломами, причем только в этом блоке, расположенном в горной части района, гипсометрически ниже базальтов встречаются буро-красные третичные глины, широко распространенные в предгорьях Монгольского Алтая (к сожалению, непосредственные контакты базальтов и третичных глин не наблюдаются).

Перечисленные факты безусловно доказывают более молодой возраст зальтового покрова по сравнению со всеми известными на южном склоне онгольского Алтая палеозойскими породами и позволяют с большой стенью вероятности параллелизовать их с кайнозойскими излияниями бальтовых лав, широко распространенными в восточной части Азии, и частности на смежных территориях Монголии. В пределах же южных лонов Монгольского Алтая аналогичные базальтовые покровы ранее тречены не были.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов . Академии наук СССР

Поступило 24 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Заварицкий, Изверженные горные породы, М., 1955. ² Н. Тhoas, The Skomer volcanic series (Pembrokeshire), J. Geol. Soc. London, 1911.

ГЕОЛОГИЯ

В. И. ТИХОНОВ

СХЕМА ТЕКТОНИКИ ЮЖНОЙ ЧАСТИ п-о. КАМЧАТКИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 26 II 1959)

Полуостров Камчатка является звеном молодой складчатой зоны, входящей в Тихоокеанский пояс. Эта зона представляет собой молодую геосинклинальную область, продолжающую жить активной тектонической жизнью, которая ярко выражается как в процессах современного осадконакопления, так и в развитии молодых складчатых и разрывных структур, а также в интенсивной вулканической деятельности.

Понимание тектоники Камчатки имеет большое значение не только для выяснения геологического строения этой территории, но и для познания некоторых вопросов строения и развития всего Тихоокеанского пояса.

Вопросу тектонического строения Камчатки был посвящен ряд работ, из которых наиболее существенны работы А. Н. Заварицкого (7,8), О. С. Вялова (4), Б. Ф. Дьякова (6), М. Ф. Двали (5) и Г. М. Власова (1-3). Все эти исследователи изображали тектоническое строение Камчатки в виде линейно вытянутых вдоль полуострова складчатых дуг, непосредственно связанных и продолжающих структурную зону Курильской островной дуги и развивающихся наследуя эти направления с палеозоя и даже протерозоя до наших дней. Лишь О. С. Вялов изобразил линейно вытянутые вдоль Камчатки структуры южнее п-о. Шипунского повернутыми в юго-восточном направлении. Молодой вулканический пояс Камчатки он полагал секущим этот поворот и являющимся продолжением пояса вулканов Курильской островной дуги. Эта верная мысль не нашла дальнейшего развития.

Тектонические схемы М. Ф. Двали, Б. Ф. Дьякова и первые Г. М. Власова — чрезвычайно близки между собой. Ведущими структурами Камчатки они считали следующие: антиклинорий Срединного Камчатского хребта, простирающегося меридионально; Восточно-Камчатский антиклинорий северо-северо-восточного простирания; разделяющий их Срединный Камчатский прогиб и окаймляющие эти структуры Западно-Камчатский и Восточно-Камчатский прогибы. В своих последних тектонических схемах Г. М. Власов дополнительно выделяет Камчатско-Корякский антиклинорий, разделяющий Срединно-Камчатский прогиб на два прогиба-синклинория — Паланский и Центральный Камчатский. Центральная часть Срединного Камчатского антиклинория сложена, по Г. М. Власову, древними протерозойскими и палеозойскими породами меридионального простиранпя, Камчатско-Корякский антиклинорий образован преимущественно кайнозойскими породами, а Восточно-Камчатский — мезозойскими. Западно-Камчатский синклинорий выполнен неогеновыми отложениями, Паланский преимущественно позднемиоценовыми и плиоценовыми Центрально-Камчатский — неогеновыми и четвертичными и Восточно-Камчатский (Тюшевский) — миоценовыми и плиоценовыми отложениями.

В южных частях основных структур Γ . М. Власов отмечает изменения их простираний на юго-восточные, но, оставаясь последовательным в выделении двух структурных дуг, соответствующих большой и малой Курильским грядам, юго-восточнее Петропавловска он вновь придает им юго-западные простирания.

О тектоническом положении молодого вулканизма на Камчатке наиболее определенно высказывались два исследователя— А. Н. Заварицкий и

. М. Власов. А. Н. Заварицкий, оставляя в стороне складчатую структуру снования, связывал образования вулканов с двумя пересекающимися сигемами разломов — северо-восточного и северо-западного направлений. М. Власов выделяет два наложенных четвертичных вулканических пояса еверо-восточного простирания: Срединный — четвертичный, перекрываюмий частично северо-западный борт Камчатско-Корякского антиклинория юго-восточный Паланского синклинория; Восточный — современный, рослеживается от Ключевской группы вулканов на юго-запад до мыса опатка, перекрывая частично Центрально-Камчатский и Тюшевский рогибы и Восточно-Камчатский антиклинорий.

В течение последних трех лет (1956—1958 гг.) автор занимался изучением тектоники южной части Камчатки; изучен также материал предыдумих исследователей по геологическому картированию масштабов 1:500000 1:200000 (5-го ГУ и Камчатского РГРУ). Кроме того, широко использованы данные аэрофотосъемки, аэромагнитной съемки. Анализ перечисленного атериала привел автора к выводам, существенно отличным от выводов редыдущих исследователей по тектоническому строению Камчатки.

Мы выделяем в основном четыре крупных стратиграфических комплекса, а границах между которыми происходили наиболее интенсивные тектониеские движения. Эти комплексы резко различаются между собой как по согаву слагающих их пород, так и по степени метаморфизма и складчатости.

Комплекс домезозойский (условно палеозойский) представлен гнейсами, людяными сланцами, слюдистыми песчаниками, филлитами и сланцами. омплекс мезозойский представлен главным образом туфогенно-кремнитыми породами и яшмоидами. Комплекс третичный сложен преимущестенно слабометаморфизованными флишоидными толщами (песчано-сланцеые породы) с подчиненным значением вулканогенных пород. Наконец, етвертый комплекс — вулканогенные отложения раннечетвертичного и овременного возраста (возможно, частично, и верхнеплиоценового) — в остовном базальты, андезиты и в меньшей мере риолиты, липариты и дациты, также их туфы и пирокластические образования.

Уже на первых этапах работы, при анализе различных материалов предыдущих исследователей, был подмечен на широте г. Петропавловска повогот тектонических структур к восточному берегу Камчатки, что не согласовывалось с существовавшими представлениями. В дальнейшем, при исслеованиях в южных окончаниях Срединного и Ганальского хребтов, на Ожно-Быстринском хребте и в бассейне верхнего течения р. Плотниковой,

ыло установлено следующее.

Данные участки Срединного и Ганальского хребтов представляют собой срупные антиклинальные структуры, сравнительно просто построенные. В ядрах складок выходят породы домезозойского комплекса, на крыльях — породы мезозойского комплекса. Углы падения в крыльях структур достивют 30—40°, реже 50—60° (восточное крыло Ганальской антиклинали). Между двумя этими антиклиналями, в бассейне верхнего течения р. Плотиковой и Начикинского озера, располагается соизмеримый с упомянутыми нтиклиналями синклинальный прогиб, названный Начикинским. Прогиб выполнен отложениями третичной системы, собранными в пологие складки углы падения 10—20°), осложненные пологими надвигами. Оси всех отмеченных структур, имея на севере почти меридиональное простирание, на оге круто поворачивают на юго-восток, погружаясь в том же направлении.

Отложения всех свит названных комплексов в основных чертах наслечуют структурный план нижних этажей.

В месте сопряжений антиклиналей с синклиналями находятся ослабленные зоны, выраженные зонами разломов. В этих зонах располагаются эрупивные аппараты современных и древнечетвертичных вулканов. На сопряжении антиклинали Срединного хребта (антиклиналь р. Степановой) Начикинской синклиналью располагается ряд вулканов: Шапочка

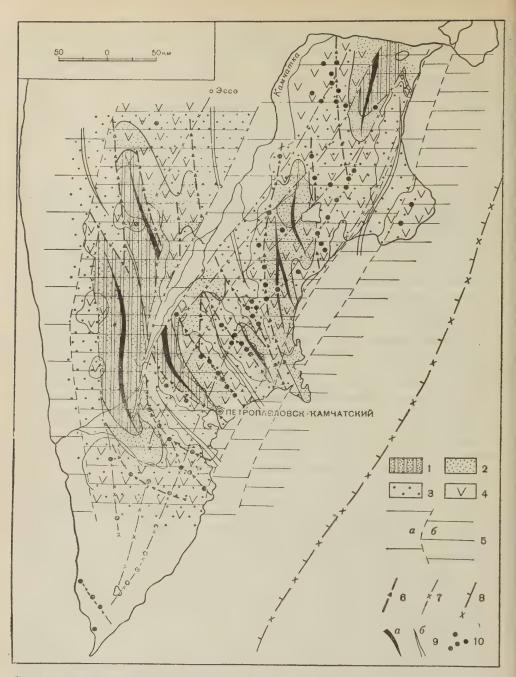


Рис. 1. Схема тектоники южной части Камчатки. 1 — домезозойский (палеозойский?) складчатый комплекс, 2 — мезозойский складчатый комплекс, 3 — третичный складчатый комплекс, 4 — области распространения молодого вулканизма (раннечетвертичный — современный), 5 — области молодых наложенных поднятий и пригибов (Курильское направление) (a — прогибы, 5 — поднятия). 6 — разломы, связанные с домезозойским, мезозойским и третичным складчатыми комплексами, 7 — разломы, связанные с областями молодых поднятий и прогибов (Курильское направление), 8 — тектонический уступ перед Курило-Камчатской впадиной, 9 — оси антиклиналей (a) и синклиналей (b), b0 — вулканы Немолодом.

Шемедоган — Вилючик. На сопряжении этой синклинали с Ганальской антиклиналью находятся два разрушенных вулкана: один — в районе г. Седло, другой — в верховьях р. Сокоч. Вдоль северо-восточного крыла Ганальской антиклинали располагается Корякско-Авачинский ряд вулканов, а по юго-восточному борту антиклинали Срединного хребта — ряд Ипелька — Мутновский.

По аэрофотоснимкам установлено, что мелкие вулканы-паразиты располагаются линейно вытянутыми цепочками, совпадающими с направлением крупных разломов, ограничивающих борта Центральной Камчатской депрессии, и направлением Курило-Камчатской глубоководной впадины.

Кроме того, при сопоставлении данных геологической карты и материалов аэромагнитной съемки Западного геофизического треста (Л. А. Ривош, 1958 г.) отмечается, что Начикинский прогиб характеризуется положительными аномалиями магнитного поля, а ядра антиклиналей — отрицательными аномалиями. Эруптивные аппараты вулканов отмечаются резко варырующими интенсивными магнитными максимумами, в то время как покровы эффузивных пород не отражаются на характеристике магнитного поля.

Учитывая все эти закономерности и анализируя материалы по геологии ого-восточной части Камчатки, приходим к следующим выводам по ее тек-

тоническому строению (см. рис. 1):

1. Антиклиналь Ганальского хребта и восточная из антиклиналей, выделенных Б. Ф. Дьяковым (6) в составе срединного хребта, по существу явтичеству изстания от применения в при

ляются частями одной крупной антиклинали.

2. Структурное продолжение Паланского прогиба, сопряженного с названной выше антиклиналью, следует искать на восточной Камчатке, в бас-

сейне р. Жупановой.

3. Начикинский прогиб, очевидно, является структурным продолжением крупной синклинали, выделенной А. Ф. Марченко в палеозойских толцах бассейна верхнего течения р. Колпаковой; эта синклиналь, возможно, имеет продолжение и в третичных образованиях Западной Камчатки.

4. Восточно-Камчатский хребет, состоящий из хребтов Ганальского, Валагинского, Тумрок и Кумроч, в дочетвертичное время не являлся единой структурной зоной, а, видимо, представлял ряд самостоятельных ан-

тиклиналей, разделенных синклинальными прогибами.

5. Все наиболее крупные синклинальные и антиклинальные структуры в северных своих частях имеют меридиональные или близкие к ним простирания, а в южных испытывают поворот к Тихому океану и, имея юго-восточные простирания, видимо, прослеживаются до Курило-Камчатской впадины, где и обрываются.

6. В четвертичное время произошло оживление тектонических движений в зоне Курило-Камчатской впадины, выразившейся на полуострове образованием наложенных поднятий и прогибов, ограниченных крупными швами разломов. Эти разломы и поднятия параллельны Курило-Камчатской впадине и продолжают дислокации Курильской островной дуги.

Другими словами, на складчатую дугу основания северо-северо-западного простирания, наложена молодая складчатая дуга, имеющая общее северо-восточное направление простирания и продолжающая развиваться

и в настоящее время.

7. Движения по разломам Курильского направления выразились, вероятно, в сдвигах зоны Камчатского полуострова к югу по отношению к Курило-Камчатской впадине, что привело к открытию древних швов разломов, согласных с направлением нижних структурных этажей, и к активизации вулканической деятельности.

Предлагаемая тектоническая схема освещает лишь основные закономерности тектонического строения юга Камчатки и, естественно, требует

дальнейших уточнений.

Геологический институт Академии наук СССР

Поступило 12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. М. Власов, Матер. по геол. и полезн. ископаемым Дальн. Востока, 1946.

² Г. М. Власов, Сов. геол., № 5 (1958). ³ Г. М. Власов, Геологическое строение СССР, ВСЕГЕИ, 3, 1958. ⁴ О. С. Вялов, Докл. АН УССР, № 6 (1952).

⁵ М. Ф. Двали, Геологическое строение и нефтеносность Восточной Камчатки, 1955.

6 Б. Ф. Дьяков, Геологическое строение и нефтеносность Западной Камчатки, 1955.

7 А. Н. Заварицкий, Тр. Совещ. по методам изуч. движений и деформаций земной коры, 1948. 8 А. Н. Заварицкий, Тр. Лаб. вулканологии АН СССР, в. 10, 1955.

ю. ф. ЧЕМЕКОВ

ДРЕВНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕНУДАЦИОННОГО ВЫРАВНИВАНИЯ ПРИАМУРЬЯ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 27 II 1959)

Произведенные нами за последние годы геолого-геоморфологические исследования на юге советского Дальнего Востока показали широкое развитие древних поверхностей денудационного выравнивания или, как мы их ранее называли, поверхностей длительной денудации (7). Эти поверхности срезают в различной степени дислоцированные горные породы, не приспосабливаясь к геологическим структурам. Для них характерно широкое развитие мощных кор выветривания. Морфологически они представляют слабо всхолмленные поверхности с широкими речными долинами без отчетливо выраженных террас, в которых протекают небольшие реки, нередко имеющие неясно выраженные русла. Долины разделяются невысокими плоско-выпуклыми водоразделами, сложенными коренными породами. Местами над ними поднимаются одиночные денудационные останцы высотою до 100—300 м с вогнутыми или выпукло-вогнутыми склонами или же группы их, образующие ландшафт мелкосопочника. Среди обширных полей мелкосопочника встречаются островные горные группы. Денудационные останцы и мелкосопочник обычно сложены наиболее устойчивыми к процессам выветривания горными породами (например, зеленокаменными, ультраосновными, диабазами, кварцевыми порфирами и т. д.). На Дальнем Востоке поверхности выравнивания заболочены, и их рыхлый покров нередко скован островной многолетней мерзлотой.

Древние поверхности денудационного выравнивания (ниже они условно называются для краткости ПДВ) развиты на интересующей нас терри-

тории почти повсеместно.

В юго-восточной части алданского выступа Сибирской платформы (Алданское нагорье) они встречаются в виде реликтов на абсолютных высотах до 900—1200 м. Минералогический состав развитых на них кор выветривания не изучался. Судя по работам Ю. А. Билибина, здесь развиты красноцветные и каолиновые коры выветривания. Наиболее древняя ПДВ имеет, по Д. М. Колосову, меловой возраст. Возможно, что некоторые поверхности являются более молодыми, третичными.

В зоне протерозойского складчатого окаймления юго-восточной части алданского выступа Сибирской платформы (система хребтов Станового — Джугджура) наблюдаются обширные реликты ПДВ на абсолютной высоте 800—2000 м. Они специально не изучались, и время их возникновения остается точно не определенным. Можно лишь по аналогии с Алданским нагорьем предположительно принять для них меловой — третичный возраст.

В Монголо-Охотской складчатой области описываемые поверхности

широко распространены.

В Верхне-Зейской депрессии обширная территория к С, СЗ и З от русла р. Зеи и до подножья Станового хребта представляет Верхне-Зейскую ПДВ с мелкосопочником, денудационными увалами и островными возвышенностями, сформировавшуюся на докембрийских кристаллических по-

родах. ПДВ обрывается к р. Зее 50—80-метровым уступом, поднимаясь на 300—400 м к подножью Станового хребта; абсолютная высота ее соответственно изменяется от 300 до 700 м. Призейская часть ПДВ расчленена притоками р. Зеи, образовавшими врезанные меандры с обилием каньонообразных участков. К югу от широтного участка р. Зеи наблюдаются лишь отдельные обрывки ПДВ; здесь она постепенно погружается под толщу верхнемеловых — кайнозойских озерно-аллювиальных песчано-глинистых осадков. На описываемой поверхности повсеместно распространены коры выветривания каолинового типа мощностью до нескольких десятков метров. На севере Верхне-Зейская ПДВ через зону мелкосопочника, увалов и низкогорья сочленяется с отрогами Станового хребта, на юге она оборвана горстовым взбросом хр. Тукурингра. Возраст Верхне-Зейской ПДВ определяется как донеогеновый — залеганием в обрывках древних русел неогеново-нижнечетвертичного валунно-галечникового аллювия яснополянской толщи. Однако в северной части ПДВ процессы выравнивания продолжались и в течение верхнетретичного-четвертичного времени, вплоть до настоящего времени. В районе пос. Журбан наблюдаются реликты доверхнемеловой (возможно верхнемеловой) Журбанской ПДВ под рыхлыми верхнемеловыми — палеогеновыми осадками.

Удская ПДВ развита по периферии Удской депрессии в виде расчлененных плоских увалов с относительной высотой до нескольких десятков метров. На ней местами сохранились коры выветривания (например, в районе пос. Баладек). Минеральный составих не изучался. Возраст ПДВ предположительно верхнетретичный, так как более древние третичные отложения

в этом районе довольно интенсивно дислоцированы.

В водораздельных частях хребтов Тукурингра и Джагды на абсолютной высоте 700—1000 м и более широко развиты обширные реликты ПДВ. Обнаруженные в хребте Тукурингра водораздельные галечники Золотой горы, аналогичные по характеру яснополянским, позволяют предполагать

донеогеновый возраст Тукурингрских поверхностей выравнивания.

В системе хребтов Буреинский — Ям-Алинь — Эзоп реликты ПДВ расположены как в предгорьях хребтов (преимущественно на западных склонах), так и в водораздельных частях на абсолютной высоте 700—2000 м. Количество ПДВ и их возраст не установлены. Можно предполагать, что они не старше верхнего мела — палеогена. ПДВ Буреинской депрессии, находящаяся на абсолютной высоте более 500 м, имеет возраст доверхнемеловой, так как на ней залегают верхнемеловые осадки, аналогичные (по

исследованиям И. И. Сей) цагаянским.

В Сихотэ-Алинской мезозойской складчатой области (левобережье низовьев Амура и Сихотэ-Алинь) ПДВ распространены в значительных масштабах. В Эвороно-Чукчагирской депрессии ПДВ развиты на абсолютных высотах от нескольких десятков метров до 300 м с корами выветривания видимой мощностью до 8—10 м. Изученные нами коры выветривания в бассейне р. Горин относятся к каолиновому типу. Возраст их, по-видимому, третичный, так как каолиновый тип выветривания на Дальнем Востоке характерен для дочетвертичного времени. В пределах депрессии широко развиты участки мелкосопочника и денудационного низкогорья (остаточных гор). Не исключена возможность, что разъединенные ныне участки ПДВ имеют различный возраст, как на это впервые для этого района указывали Е. В. Павловский и И. А. Ефремов (4).

В Средне-Амурской депрессии наблюдаются разрозненные реликты ПДВ на абс. высотах до 300 м. Из-за недостаточной изученности нельзя утверждать, относятся ли они к единой поверхности или разновозрастны. Последнее предположение, по-видимому, более правдоподобно. В описываемой депрессии развиты участки ПВД, мелкосопочник и островные горы (хребты Помпеевский, Сутарский, Шуки-Поктой, Вандан, Хехцир и др.). Мелкосопочник и ПДВ встречаются по периферии островных гор внутри депрессии, а также и по окраинам последней. На Хабаровском участке

ПДВ широко распространены коры выветривания каолинового типа (изученные нами на участке от Хабаровска до пос. Малмыж). Эти коры выветривания, по-видимому, являются верхнетретичными, что позволяет датировать возраст Хабаровской ПДВ как верхнетретичный. Уссурийская депрессия характеризуется по периферии повсеместным развитием ПДВ с корами выветривания видимой мощностью более 20 м. Изученные нами с северной части депрессии коры выветривания относятся к каолиновому типу. В южной части ее А. И. Животовская (3) обнаружила коры выветривания монтмориллонит-бейделлитового типа, имеющие плиоценовый возраст. Описанные ПДВ располагаются на абсолютных высотах не более 300 м. В указанном районе значительное развитие имеет мелкосопочник, расположенный в промежуточной зоне между ПДВ и горным рельефом.

Участки ПДВ, мелкосопочника и островных гор денудационного типа, возникших в процессе нисходящего развития рельефа, широко распространены в Амуро-Амгунской и Удыль-Кизинской депрессии на абсолютной высоте от нескольких десятков метров до 300 м. На описываемых ПДВ об-

наружены коры выветривания (пос. Белая Глинка и др.).

Значительное развитие реликты поверхностей выравнивания имеют в Сихотэ-Алине на абсолютной высоте 800-1400 м. Большинство исследователей приходит к выводу о развитии здесь двух ПДВ: миоценовой и плиоценово-нижнечетвертичной (2,6,8). Возраст их устанавливается на основании косвенных признаков, и в частности — по геоморфологическим соображе-

ниям, поэтому его нельзя считать точно установленным.

Наиболее обширная на Дальнем Востоке Нижне-Зейская ПДВ окаймляет (^{7,8}) широкой полосой северную и восточную части Амуро-Зейской депрессии. Абсолютные высоты ПДВ не превышают 400 м. В различных ее частях расположены участки мелкосопочника, а местами и островные горы (пр. Октябрьский). Мелкосопочник сосредоточен в основном по периферии депрессии, в зоне сочленения с горными районами. Исключение составляе**т** большой массив мелкосопочника и островных гор в среднем течении р. Мамын, остальная же территория Нижне-Зейской ПДВ сравнительно хорошо выравнена и ее почти равнинную поверхность нарушают лишь единичные денудационные останцы. Нижне-Зейская ПДВ срезает дислоцированные палеозойские и мезозойские осадочные породы (преимущественно на севере) и кристаллические докембрийские породы и разновозрастные гранитоиды (на востоке). К Ю и ЮЗ Нижне-Зейская ПДВ постепенно погружается под рыхлые отложения: вначале под верхнеолигоценовые — нижнечетвертичные пески зейской серии, затем под верхнемеловые — палеогеновые осадки цагаянской серии. Таким образом, различные участки Нижне-Зейск<mark>ой</mark> ПДВ имеют разный возраст: доверхнемеловой, доверхнеолигоценовый и верхнетретичный-четвертичный (так как периферические участки описываемой ПДВ формировались вплоть до настоящего времени). Повсеместно развитые коры выветривания по термическим кривым и электронномикроскопическим снимкам относятся к каолиновому типу. В процессе формирования ПДВ происходило ее расширение за счет окаймляющих горных районов. Об этом говорит то, что периферические части ПДВ выходят из геологических границ Туранского срединного массива, захватывая часть зоны мезозойской складчатости. Характерно, что переход от ПДВ к Туранскому хребту происходит в следующей последовательности: ПДВ — мелкосопочник — увалы или низкогорье — горный рельеф, тогда как в северной части она сочленяется с хребтами Тукурингра и Джагды по зоне крупного взброса.

Как видно из вышеизложенного, поверхности денудационного выравнивания формировались в различных геолого-структурных зонах: на платформе (ЮВ часть Алданского нагорья), в области срединного массива (Амуро-Зейская депрессия), в зоне протерозойской складчатости (хребты Становой и Джугджур), в Монголо-Охотской и Сихотэ-Алиньской складчатых областях в эпохи относительного тектонического покоя. Возраст их весьма различен (меловой, верхнемеловой, доверхнеолигоценовый, верхнетретич-

182

ный, миоценовый, плиоценовый, плиоценово-нижнечетвертичный). Характерной особенностью обширных ПДВ является различный возраст их разных участков (например, для Нижнезейской ПДВ от доверхнеолигоценового

на юге до современного на севере).

Тесная пространственная связь мелкосопочника, денудационных увалов и островных гор (денудационного низкогорья) с поверхностями денудационного выравнивания говорит об их генетической связи. Все эти типы возникают в результате процесса нисходящего развития рельефа. Наблюдающаяся при переходе от гор к ПДВ закономерная смена типов рельефа: горный рельеф — денудационное низкогорье — денудационные увалы — мелкосопочник — ПДВ свидетельствует о том, что здесь наблюдается генетический ряд денудационных типов рельефа.

Из-за тектонической активности процесс денудационного нивеллирования рельефа прекращался, не достигнув стадии пенеплена. Поэтому на Дальнем Востоке отсутствуют типичные пенеплены. Рассмотренные поверхности выравнивания нельзя также называть педипленами, так как они формировались в условиях не аридного или семиаридного, а гумидного климата.

О существовании последнего говорят спорово-пыльцевые спектры и листовая флора из юрских, меловых и третичных осадков, не имеющая ксеро-

фильного характера, а также каолиновый тип выветривания.

С описанными поверхностями на Дальнем Востоке связаны россыпные месторождения золота, касситерита, месторождения огнеупорных и кирпичных глин, минеральных красок и других полезных ископаемых, с перемывом кор выветривания могут быть связаны возможные россыпи золота и ильменита. Почти равнинный рельеф поверхностей выравнивания благоприятен для их культурного освоения в качестве сельскохозяйственных угодий. Эти обстоятельства заставляют обратить внимание на их дальнейшее изучение.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Поступило 25 II 1959

ШИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Н. Байковская, Тр. Бот. инст. сер. VIII, Палеоботаника, 2, 47 (1956). ² Г. С. Ганешин, Матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1, 52 (1956). ³ А. И. Животовская, Матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1, 74 (1956). ⁴ Е. В. Павловский, И. А. Ефремов, Тр. Сов. по изуч. производ. сил АН СССР, сер. Дальневост., 1 (1933). ⁵ М. А. Седова, Тр. I сессии Всесоюзн. палеонтол. сбщ. 24—28 янв. 1955, М. (1957), стр. 203. ⁶ Ю. Ф. Чемеков, В сборн. Вопр. геол. Азии, 2, 272 (1955). ⁷ Ю. Ф. Чемеков, Матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1, 42 (1956). ⁸ Ю. Ф. Чемеков, Матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1, 104 (1956).

ГЕОЛОГИЯ

в. и. Шевченко

мосоловский горизонт сталинградской области

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 II 1959)

За время, прошедшее после принятия единой унифицированной схемы стратиграфии для палеозойских отложений (1951 г.), на территории Русской платформы получен большой фактический материал, позволяющий уточнить, а в отдельных частях и изменить ее.

Одним из вопросов, требующих уточнения, является вопрос об объеме

эйфельского и живетского ярусов и об их границе.

Мосоловский горизонт, впервые выделенный А. И. Ляшенко (2), был условно отнесен к нижнеживетскому подъярусу по унифицированной схеме 1951 г. А. И. Ляшенко (3,4) высказал предположение о возможной принадлежности мосоловского горизонта к эйфельскому ярусу, а также о сопоставлении его с бийскими слоями Урала. С. И. Шевцов (10) в полосе стыка уральских и платформенных типов разреза установил бийско-мосоловские комплексы остракод. В связи с этим он считает мосоловский горизонт и бийские слои одновозрастными. Л. Н. Егорова (1) на основании изучения остракод высказала предположение о сопоставлении бийских слоев с мосоловскими и морсовскими отложениями.

Мосоловский горизонт в пределах Сталинградской обл. был условно выделен М. А. Нечаевой, П. А. Қарповым и В. С. Наумкиной (5). Фаунисти-

чески он не был охарактеризован.

За последнее время в рассматриваемых отложениях нами был встречен комплекс фауны брахиопод и остракод, характерный для мосоловских отложений Центральных областей Русской платформы.

Вместе с тем, получены данные, позволяющие сопоставлять мосолов-

ский горизонт с бийскими слоями Урала.

Отложения мосоловского горизонта на территории Сталинградской обл. были вскрыты и изучены на Абрамовской, Миронычевской, Ивановской и Кленовской площадях. Литологический состав горизонта изучался П. А. Карповым.

Фауна брахиопод и остракод изучалась автором настоящей статьи, она

была также просмотрена А. И. Ляшенко.

Мосоловский горизонт во всех охарактеризованных керном разрезах сложен известняками с отдельными прослоями бурых битуминозных мергелей и аргиллитов.

Известняки преимущественно пелитоморфные и тонкозернистые, реже мелкодетритусовые. Цвет известняков в разрезе Ивановской площади светло-серый, серый и прослоями буровато-серый, а на Абрамовской, Миронычевской и Кленовской площадях — темно-серый.

Мощность мосоловского горизонта в пределах рассматриваемой терри-

тории выдерживается и равна 50—60 м.

В породах мосоловского горизонта определены брахиоподы Productus mosolovicus Ljasch., Atrypa crassa Ljasch., A. cf. crassa Ljasch., Spirifer (Ilmenia) mosolensis Ljacsh. и остракоды Bairdia ho'uschurmensis Pol., Microcheilinella affinis Pol., M. larionovae Pol., Voronina voronensis Pol.

Нижняя граница мосоловского горизонта на Кленовской, Ивановской и Миронычевской площадях проводится по смене ангидритово-доломитовых

пород известняками, а на Абрамовской площади — глинами.

Верхняя граница горизонта проводится по резкой литологической смене известняков аргиллитами вышележащего горизонта. В этих аргиллитах содержится фауна брахиопод: Productella ex gr. morsovensis Ljasch., Atrypa cf. sokolovae Ljasch., Atrypa ex gr. reticularis Linn., Spirifer (Ilmenia) aff. mosolensis Ljasch. Перечисленный комплекс фауны брахиопод резко отличается от мосоловского.

На Абрамовской площади, в скважине № 12, отложения мосоловского горизонта с глубины 2370—2380 м представлены известняками, темно-серыми, пелитоморфными, мелкозернистыми, с фауной брахиопод и остракод. В известняках определены брахиоподы Productus cf. mosolovicus Ljasch., остракоды Bairdia holuschurmensis Pol., Microcheilinella larionovae Pol., Microcheilinella affinis Pol.

В известняке с глубины 1459—1467 м скважины № 23 этой же площади

была определена Voronina voronensis Pol.

В скважине № 8 Ми́ронычевской площади известняки с глубины 2377—2384 м содержат брахиоподы Spirifer (Ilmenia) mosolensis Ljasch. и остракоды Bairdia holuschurmensis Pol., Microcheilinella affinis Pol.

На Ивановской площади керном охарактеризована нижняя часть мосоловского горизонта, представленная известняками, светло- и буровато-серыми, тонкозернистыми, детритусовыми с прослоями коричневых битуми-

нозных мергелей.

В известняках с глубины 2125—2130 м скважины № 6 определены брахиоподы Productus mosolovicus Ljasch., Atrypa cf. crassa Ljasch., Spirifer (I¹menia) mosolensis Ljasch. Из остракод Е. Н. Поленовой определена Voronina voronensis Pol. Известняки с глубины 2196—2199 м скважины № 7 содержат брахиоподы Productus mosolovicus Ljasch., Atrypa sp., Spirifer

(Ilmenia) mosolensis Ljasch.

В известняках, залегающих на глубине 2766—2769 м Кленовской скважины № 5, были определены Bairdia holuschurmensis Pol., Microcheilinella sp. Как видно из изложенного, отложения мосоловского горизонта Сталинградской обл. литологически резко отличаются от подстилающих и покрывающих пород и поэтому хорошо отбиваются на электрокароттажных диаграммах. Комплекс фауны брахиопод включает почти все формы, характерные для мосоловских отложений центральных областей Русской платформы. Комплекс фауны остракод включает как фсрмы (Voronina voronensis Pol.), характерные для мосоловских отложений Центральных областей Русской платформы, так и формы Bairdia holuschurmensis Pol., Microcheilinella affinis Pol., M. larionovae Pol., характерные для бийских слоев Урала.

Следовательно, смешанный комплекс фауны бийских слоев и мосоловского горизонта характерен не только для полосы стыка уральских и платформенных типов разреза (10), но он зафиксирован нами и в разрезах северной и западной частей Сталинградской обл. Полученные данные позволяют нам сопоставлять мосоловский горизонт Сталинградской обл. с мосоловскими отложениями Центральных областей Русской платформы и с бийским

слоями западного склона Урала.

Так как бийские слои, по данным исследователей (⁶⁻⁹), имеют эйфельский возраст, то совершенно правильно было бы рассматривать мосоловский горизонт в составе эйфельского яруса.

Центральная научно-исследовательская лаборатория треста «Сталинграднефтегазразведка»

Поступило 18 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Н. Егорова, Бюлл. МОИП, отд. геол., 33, в. 4 (1958). ² А. И. Ляшенко, ДАН, 91, № 1 (1953). ³ А. И. Ляшенко, Бюлл. МОИП, отд. геол., 29, в. 3 (1954). ⁴ А. И. Ляшенко, Сбор. Нефтегазоносность Урало-Волжской области, М., 1956, стр. 135 ⁵ М. А. Нечаева, П. А. Карпов, В. С. Наумкина, Новости нефт. техн., отд. гел., 2 (1956). ⁶ Е. Н. Поленова, Тр. ВНИГРИ, в. 37 (1955). ⁷ А. А. Рождественская, Сборн. Вопр. геоморфол. и геол. Башкирии, в. 1 (1957). ⁸ Б. С. Соколов, Тр. ВНИГРИ, в. 62 (1952). ⁹ Н. Я. Спасский, Тр. ВНИГРИ, в. 90 (1955). ¹⁰ С. И. Шевцов, ДАН, 122, № 3 (1958).

А. В. КОПЕЛИОВИЧ

О ПРОИСХОЖДЕНИИ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ДРЕВНИХ ТОЛЩАХ ЮГО-ЗАПАДА РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 24 III 1959)

В породах осадочного покрова Русской платформы издавна известны многочисленные проявления свинцово-цинковой минерализации, обычно представляющие собой редкую рассеянную вкрапленность сульфидов свинца и цинка в разных породах. Многие исследователи не без основания полагают, что эти проявления и некоторые промышленные типы вкрапленных свинцово-цинковых руд, приуроченных к осадочным породам, возникают в результате действия сходных геохимических процессов. Изучение рассеянной свинцово-цинковой минерализации в осадочных породах платформенного чехла с этой точки зрения представляет определенный интерес.

В доготландских толщах юго-западной части Русской платформы известны следующие формы концентрации сульфидов свинца и цинка: 1) выполнения внутренних полостей фосфоритовых конкреций в толще глинистых пород калюсского горизонта (Подолия); 2) прожилки в песчаниках могилевской свиты на р. Дерло; 3) спорадическая вкрапленность в песчаниках разных горизонтов могилевской и ушицкой свит. Единичные находки галенита

и сфалерита отмечаются также в известняках готландия (10).

Рудопроявления, связанные с фосфоритовым и конкрециями, изучались многими исследователями. Геологии, минералогии и генезису этих образований посвящены работы Е. К. Лазаренко (5), Е.П. Фурман (10), М. М. Константинова (3), Ф. М. Малиновского (6) и др. Фосфоритовые конкреции в Подолии и на территории правобережья Днестра локализованы в отложениях калюсского * горизонта ушицкой свиты, сложенного микрослоистыми аргиллитами (сланцами), обогащенными органическим веществом. В основании горизонта отмечаются пропластки песчаников. Непосредственно ниже залегают эпигенетически измененные песчаники джуржевского горизонта, мощностью от 4 до 25 м.

Во вмещающих аргиллитах фосфориты распределены закономерно, группируясь в ряды-горизонты, направление которых строго совпадает со слоистостью. Расстояние между ними колеблется в широких пределах: от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров. Число таких рядов в да-

леко отстоящих обнажениях различно и достигает 10 (10).

Конкреции обладают радиально-лучистой структурой и сложены криптокристаллическим фосфатом, отвечающим фторапатиту (10). Внутри них наблюдаются небольшие полости звездчатой формы, с радиально расходящимися канальцами, нередко расширяющимися к периферии. Полости обычно выполнены Мп-содержащим кальцитом, каолинитом, реже кварцем, галенитом, сфалеритом, халькопиритом, пиритом и некоторыми вторичными минералами, среди которых доминируют окислы марганца.

^{*} Калюсскому горизонту соответствует продуктивная свита Н. И. Ларина и Т. А. Светозаровой, сланцы наславче Т. Васкауцану, миньковецкий горизонт Г. Х. Диккенштейна.

Прожилки галенита в песчаниках могилевской свиты развиты ограниченно. Они известны в районе Могилев-Подольска по р. Дерло, где изучались Н. М. Ивантишиным (2). Здесь в кварцитовидных песчаниках могилевской свиты на протяжении десятков метров прослеживаются крупные трещины отдельности сколового типа с простиранием 320 и 50—60° и вертикальным падением. По трещинам наблюдаются выделения галенита, нередко ассоциирующие с серым, иногда гребенчатым кварцем. Выделения галенита в трещинах имеют форму мелких и крупных сильно уплощенных кристаллов кубического облика, размером в плоскости трещин до 2 см, при толщине в 1—2 мм. Уплощенные гексаэдры нередко сливаются в сплошные агрегаты, образуя нитевидные прожилки. Выделения галенита такого же характера иногда наблюдаются вдоль поверхностей слоистости песчаников, где они обычно окислены и замещены яркожелтыми свинцовыми охрами. С галенитом ассоциируют серый и гребенчатый кварц, Мп-содержащий кальцит, а иногда сфалерит и флюорит (2).

Рудопроявления в форме редкой спорадической вкрапленности галенита и сфалерита известны сравнительно недавно. Единичные кристаллики галенита, до 2 мм в поперечнике, обнаружены нами в образце грубозернистого песчаника олчедаевского горизонта могилевской свиты в окрестностях с. Верхний Олчедаев. Выделения галенита и иногда сопутствующего ему флюорита связаны с роговиковым кварцем, выполняющим поровые промежутки и цементирующим регенерированные зерна кварца и полевые шпаты. В песчаниках джуржевского горизонта в районе с. Мерешевка В. П. Курочка* наблюдал обильную вкрапленность галенита с размером кристалликов менее 1 мм. Спорадическая редкая вкрапленность галенита установлена нами в кварцитовидных аркозовых песчаниках этого же горизонта в Мирнинской опорной скважине (глубина 1482 м). Сфалерит в джуржевском горизонте обнаружил М. Ф. Стащук (7) в районах сс. Липачаны, Миньковцы и Лядова, а автор — в Каушанской опорной скважине (интервал 1352—1356 м). Кроме того, М. Ф. Стащуком отмечены обильные выделения сфалерита в кварцевом цементе песчаников бернашевского горизонта из Борщова Яра около Могилев-Подольска.

В известняках залещицкого горизонта (готландий) Е. П. Фурман (10) обнаружила небольшие (0,1 — 0,8 см) неправильные выделения галенита. Иногда галенит располагается в виде тонких пленок по трещинкам или выполняет мелкие (размером 0,3—0,5 см) жеоды, часто совместно с окислами железа. С. Г. Дромашко (10) установлено присутствие сфалерита в черных толстоплитчатых битуминозных известняках смотричской свиты. Кажущаяся ограниченность числа известных проявлений сульфидов свинца и цинка в готландских и более древних отложениях юго-запада платформы обусловлена их недостаточной изученностью. Имеющиеся уже сейчас данные указывают не только на широкое площадное развитие свинцово-цинковой минерализации (обнажения по Днестру Одесса — Молдавия), но и на значительный вертикальный размах последней (от могилевской свиты до известняков готландия).

О происхождении некоторых рассмотренных проявлений галенита и

сфалерита высказывались различные гипотезы.

М. М. Константинов (3) и Ф. М. Малиновский (6) считают, что сульфиды, приуроченные к фосфоритовым конкрециям, генетически тесно связаны с ними и возникли в диагенезе. Фосфатное вещество, концентрировавшееся в шарообразные стяжения, сорбировало тяжелые металлы из осадка. Позднее при раскристаллизации фосфатных сгустков, происходил приток различных соединений из вмещающих пород. Таким путем достигалось их полное очищение от тяжелых металлов.

Е. К. Лазаренко (5) и Е. П. Фурман (10) в результате детального изучения минералов конкреций, их взаимоотношений и последовательности об-

^{*} Устное сообщение.

разования считают, что фосфоритообразование и сульфидизация генетически между собой не связаны, а протекали разновременно. На это указывает отложение сульфидов и ассоциирующих с ними минералов на поверхности колломорфных сферолитовых образований и почковидных корочек гидроксилапатита, выстилающих полости в конкрециях и возникших в завершающую стадию диагенеза. Отложение сульфидов во внутренних полостях фосфоритовых конкреций, по мнению Е. П. Фурман (10), происходило из низкотемпературных ($50-60^{\circ}$, по данным термозвукового анализа галенита и сфалерита) растворов, формировавшихся в зоне гипергенеза Украинского кристаллического массива и просачивавщихся сквозь толщи пород, перекрывавших фосфоритоносный горизонт.

Прожилки галенита в песчаниках могилевской свиты в районе р. Дерло рассматриваются Н. М. Ивантишиным (2) как гидротермальные образования магматогенной природы. Эти представления, по-видимому, разделяет и

Е. П. Фурман (10).

Недостатком изложенных представлений является изолированное рассмотрение генезиса отдельных форм рудопроявлений в отрыве от других и без учета литологических особенностей вмещающих пород, тогда как все проявления свинцово-цинковой минерализации региона обладают значительным сходством парагенетических ассоциаций рудных и нерудных минералов. Такое постоянство парагенезисов, несмотря на рассредоточенность ми нерализации по разрезу и площади, указывает на общность их происхождения.

Детальное изучение литологических особенностей пород, слагающих рассматриваемую область, показало их глубокую эпигенетическую преобразованность, особенно интенсивную там, где они глубоко погружены (скважины Мирное, Каушаны). В этих разнообразных и сложных преобразованиях существенную роль играют процессы растворения главных кластических компонентов песчаников — кварца, полевых шпатов, слюд, замещение их вторичными минералами, в том числе карбонатами, с возникновением кварцевых цементов различного типа и разнообразных аутигенных минералов (4). В песчаниках джуржевского горизонта, непосредственно подстилающих фосфоритоносные слои, широко развиты явления эпигенетического замещения полевых шпатов каолинитом и Мп-содержащим кальцитом. Каолинитом замещается также хлоритовый цемент ранних стадий, а кальцитом — и кварц. Как показали подсчеты, при эпигенетическом преобразовании песчаников растворением и замещением охватывается огромное количество обломочного материала (десятки процентов). Этот процесс и определяет появление свинцово-цинковой минерализации пород.

Как известно, свинец, цинк и медь являются элементами, постоянно присутствующими в горных породах. Средний весовой кларк свинца составляет 1,6·10⁻³, меди 0,01. Для цинка весовой кларк определяется Кларком и Вашингтоном как 0,004, В. И. Вернадским 0,04. В. и И. Ноддаками 0,02, А. П. Виноградовым (1949 г.) 0,005. В изверженных горных породах гранито-идного ряда содержание свинца заметно выше среднего кларкового и, по данным Гевеши, составляет около 30·10⁻⁴. Л. В. Таусон и Л. А. Певцова (8) установили, что в гранитоидах каледонского комплекса Центрального Тянь-Шаня содержание свинца колеблется от 1,9·10⁻³ до 3,4·10⁻³, а цинка от 1,2·10⁻³ до 6,1·10⁻³%. Среднее содержание свинца в гранитах и гранодиоритах из разных районов по 430 анализам, согласно Л. В. Таусону и 3. В. Студениковой (9), составляет 2,2·10⁻³, а цинка по 215 анализам

 $4.5 \cdot 10^{-3} \%$.

Геохимические исследования выявили наличие закономерной связи этих элементов с породообразующими минералами. На связь свинца с калиевыми полевыми шпатами указал еще В. М. Гольдшмидт. Л. В. Таусон и З. В. Студеникова (1,9) на основании прецизионных анализов породообразующих минералов установили, что главная масса свинца, содержащегося в гранитоидных породах, заключена в полевых шпатах и биотите, а цинка—в биотите

и роговых обманках; при этом указанные элементы подвергаются избирательному выщелачиванию из пород и минералов при воздействии слабых растворителей.

Из этих закономерностей вытекает вывод, что обломочные породы, образовавшиеся в результате дезинтеграции гранитоидов, в частности аркозовые песчаники, должны содержать свинец и цинк в количествах, свойственных гранитоидам. Свинец должен концентрироваться в полевых шпатах

и биотите, а цинк — в биотите и роговых обманках.

Спектральный анализ обломочных зерен полевого шпата, отобранных из различных горизонтов песчаников и гравелитов могилевской свиты, показал повышенное содержание свинца (от тысячных до сотых долей процента). Под воздействием эпигенетических процессов тяжелые металлы, заключенные в обломочном материале в рассеянной форме, мобилизуются и концент-

рируются, образуя сульфидные скопления различной формы.

Связь рудной минерализации с процессами эпигенеза подтверждается рядом наблюдений. Так, во вкрапленном типе минерализации галенит и сфалерит ассоциируют с кварцем, а иногда флюоритом, которые выполняют поровые промежутки в песчаниках, образуя цемент последних. Кварц, каолинит и Мп-содержащий кальцит, являющиеся характернейшими аутигенными образованиями при эпигенезе песчаников, сопутствуют галениту и

сфалериту в полостях фосфоритовых конкреций.

Эпигенетическое растворение и замещение обломочных минералов и переход в раствор составляющих их элементов неизбежно сопровождаются переходом в раствор и заключенных в их решетках микроэлементов, в том числе бария, свинца, цинка, меди и др. Поскольку эти процессы протекают в водной среде, содержащей бикарбонаты кальция, вероятно, хлориды щелочей и щелочных земель, можно полагать, что ионы свинца и цинка, переходящие в раствор, удерживаются в нем в форме хлоридов и бикарбонатов, приобретая способность мигрировать на заметные расстояния.

Дальнейшая судьба этих элементов определяется физико-химическими условиями среды миграции. В прослоях, обогащенных сульфатами, барий образует баритовый цемент. Свинец, цинк и медь выделяются в виде сульфидов в тех участках толщи, где возникают по тем или иным причинам, не всегда достаточно ясным, повышенные концентрации сероводорода. Этим, видимо, и объясняется неравномерный, а в ряде случаев случайный характер распределения галенита и сфалерита в различных частях разреза древних толщ.

Геологический институт Академии наук СССР Поступило 18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. И. Гинзбург, Л. Г. Фельдман, О. Д. Ставров, Сов. геол., № 4 (1958). 2 Н. М. Ивантишин, Геол. журн., 8, в. 3 (1947). 3 М. М. Константинов, Вопр. минералогии осадочных образований, кн. 1, Львов, 1954. 4 А. В. Копелиович, Изв. АН СССР, № 11 (1958). 5 Е. К. Лазаренко, Минералогич. сборн., Львов, № 1 (1947). 6 Ф. М. Малиновский, Зап. Всесоюзн. минералобщ., 34, № 1 (1955). 7 М. Ф. Стащук, Минералогич и литология древнепалеозойских отложений среднего Приднестровья и связанные с ними полезные ископаемые, Киев, 1957. 8 Л. В. Таусон, Л. А. Певцова, ДАН, 103, № 6 (1955). 9 Л. В. Таусон, З. В. Студеникова, Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса, М., 1959. 10 Е. П. Фурман, Вопр. минералогии осадочных образований, кн. 1, Львов, 1954.



ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Ю. В. ТЕСЛЕНКО

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЦИКАДОФИТОВ В ЮРЕ СИБИРИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 22 І 1959)

Обобщая многолетние исследования юрских флор Сибири, В. Д. Принада (4) и В. А. Вахрамеев (2) указывали, что цикадофиты в составе гинково-хвойных лесов, покрывавших юрскую сушу в Сибири, были крайне редки. Их количество возрастало по направлению к югу, к районам Средней Азии, и к востоку, к областям Дальнего Востока, где они уж играли

весьма заметную роль.

Изредка встречающиеся представители цикадофитов в юрской флоре Сибири обычно рассматривались как отголосок влияния растительности более теплых окраин Ангарского материка. Их находки были в основном приурочены к южным районам Сибири: Иркутскому бассейну, Забайкалью, Чулымо-Енисейскому и Кузнецкому бассейнам. Здесь среди обычных юрских форм папоротников, гинкговых и примитивных хвойных отмечены единичные представители родов Nilssonia, Zamites, Anomozamites, Ctenis, Pterophyllum, Ptilophyllum, Dioonites. На территории северной Сибири находки цикадофитов были неизвестны, что позволило В. Д. Принаде (1) предположить их полное отсутствие в составе юрских флор этих районов.

В последнее время, в результате бурения на севере и в центральной части Западно-Сибирской низменности, получены новые данные о распространении цикадофитов в юре Сибири. Скважинами в районе Туруханска на Енисее, Пудино (бассейн р. Парабель) и Колпашево (среднее течение Оби) в континентальных отложениях средней юры найдены отпечатки листьев

цикадофитов.

В районе Туруханска описываемые отложения представлены слабо сцементированными мелкозернистыми песчаниками и алевролитами. Их среднеюрский возраст установлен по спорово-пыльцевому спектру, типичному для средней юры Западно-Сибирской низменности: преобладание спор папоротников Coniopteris и Leiotriletes, небольшое количество пыльцы голосеменных. Здесь найдены отпечатки Nilssonia comtula Hr., переполняющие породу, Dioonites sp. и впервые отмечаемого в Сибири Sagenopteris phillipsii (Brongn.) Presl. Выше залегают морские отложения с фауной моллисков бат-келловейского возраста.

В Пудино среди многочисленных растительных остатков, характеризующих толщу среднеюрских отложений, в самой верхней части разреза последних, в светло-серых алевролитах обнаружен отпечаток Tyrmia polinovii (Novopokr.) Pryn. Несколько выше встречены морские осадки с фауной

верхнеюрских пелеципод.

В районе Колпашево в двух скважинах в верхних пачках континентальных отложений средней юры Т. Л. Дервиз (3) была определена Nilssonia ex gr. compta Pryn. Выше по разрезу следуют морские осадки с фораминиферами верхней юры.

При сопоставлении этих данных бросается в глаза следующая особенность: повсеместно в указанных точках остатки цикадофитов были нахо-

димы в самых верхних горизонтах среднеюрских континентальных отложений, непосредственно граничащих с кроющими их морскими осадками, охарактеризованными фауной фораминифер или моллюсков. В нижележащих слоях довольно мощной толщи среднеюрских пород, содержащих многочисленные растительные остатки, отпечатки листьев цикадофитов нигде найдены на были.

Учитывая небольшой диаметр керна скважин и малую вероятность попадания в керн редко встречающихся форм, можно предположить, что находки в ряде скважин остатков цикадофитов из самой верхней части разреза среднеюрских пород свидетельствуют о более широком развитии этих растений в отрезок времени, непосредственно предшествовавший трансгрессии моря. По-видимому, морской бассейн, внедряясь внутрь юрского континента на территории Сибири, оказывал смягчающее влияние на климат

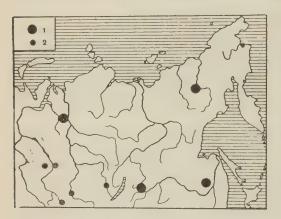


Рис. 1. Схематическая карта распространения цикадофитов в юре Сибири. 1 — повышенное содержание отпечатков цикадофитов, 2 — единичные отпечатки цикадофитов

прибрежных областей, что и способствовало расселению здесь цикадофитов. Особенно четко это иллюстрируется большим числом отпечатков нильссоний совместно с Dioonites sp. в районе Туруханска — самой северной из известных точек распространения юрских цикадофитов в Сибири.

Повышенное содержание остатков цикадофитов в юрских отложениях отмечалось В. Д. Принадой (5) в Забайкалье. Отсюда им были определены 2 формы Nilssonia, 2 вида Ptilophyllum, Zamites, Pterophyllum, Anomozamites. И здесь отпечатки листьев этих растений приурочены либо к морским («морская юра»), либо к прибрежно

морским («алгачинская юра») или лагунным («эффузивно-туфогенная свита») отложениям. В. Д. Принада объяснял такое развитие цикадофитов в юре Забайкалья влиянием морского бассейна на местный климат.

В свете изложенных материалов не представляется возможным рассматривать распространение цикадофитов в юре изучаемой территории как исключительно подчиненного элемента, количество которого уменьшалось с юга на север, в связи с увеличивающейся суровостью климата.

В центральных частях суши, удаленных от береговой линии, где смягчающее влияние моря на климат сказывалось очень слабо, цикадофиты встречались единично. На это указывают редкие находки их остатков среди юрских флор Чулымо-Енисейского, Кузнецкого и Иркутского бассейнов. В районах же, прилегающих к морскому берегу, где климат становился мягче и сезонные колебания температуры были не столь резки, цикадофиты находили более благоприятные условия для своего развития. Здесь они произрастали в гораздо большем количестве, чем в центре континента.

Такие области развития цикадофитов в юре Сибири имели место вдоль южного берега среднеюрского бассейна на севере Западно-Сибирской низменности, на побережье юрского моря в Забайкалье. Далее на восток количество цикадофитов увеличивалось по мере приближения к дальневосточным юрским бассейнам (флоры Буреи, Колымы и местонахождений Дальнего

Востока).

В северных районах Сибири цикадофиты продолжали существовать в неменьшем количестве на побережье моря и в нижнемеловое время, о чем свидетельствуют нижнемеловые флоры низовий Лены (1).

Видовой состав цикадофитов Сибири сильно отличен от такого как у среднеазнатских, так и дальневосточных представителей этой группы растений. Флора цикадофитов Сибири носит эндемичный характер, вызванный особыми, присущими только данной области условиями произрастания, отличающимися более умеренными климатическими условиями и, возможно, большей влажностью мест обитания.

Остатки сибирских цикадофитов несут на себе все признаки мезофильных растений, что хорошо согласуется с подобными палеоклиматическими

построениями.

Сведения о закономерностях распространения цикадофитов в юрских отложениях Сибири должны учитываться при корреляции отдельных разрезов, производимой по палеоботаническим данным.

Сибирский научно-исследовательский мнститут геологии, геофизики и минерального сырья г. Новосибирск

Поступило 22 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Василевская, ДАН, 108, № 5 (1956). ² В. А. Вахрамеев, Тр. 1 сессии Всесоюзн. палеонтологич. общ., 1957. ³ Т. А. Дервиз, Тр. Межведомствен. совещ. по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири, 1957. ⁴ В. Д. Принада, Матер. по геол. и полезным ископаемым Вост. Сиб., в. 19, 1944. ⁵ В. Д. Принада, Матер. по геол. и полезным ископаемым Вост. Сиб., в. 22, 1950.

БИОХИМИЯ

B. A. AKCEHOBA

ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ АППАРАТЕ ГРИБА PHYTOPHTHORA INFESTANS

(Представлено академиком А. И. Опариным 2 IV 1959)

В связи с изучением роли окислительных процессов в защитных реакциях тканей картофельного клубня против Phytophthora infestans (4) нами была предпринята работа по характеристике окислительно-восстановительной системы этого гриба.

Изучение ферментного аппарата фитопатогенных грибов началось уже свыше 75 лет назад (2). Однако в подавляющем числе случаев исследования и наблюдения касаются микроорганизмов, принадлежащих к сапрофитам

Таблица 1

Действие ингибиторов на дыхание мицелия Phytophthora infestans (в ил О2 на 1 г сырого веса в час)

Ингибитор	Буфер	Буфер + + ингиби- тор	Подав- ление, %
Азид натрия	363	131	64
Цианистый ка- лий	359	61	83
Na-диэтилди- тиокарбамат	477	284	40

или полупаразитам, которые легко поддаются культуре на искусственных средах.

Сапрофитные грибы имеют боль-

шой набор ферментов $(^{3-6})$.

Гораздо меньше данных по характеристике ферментного аппарата облигатных паразитов, которые не растут или с трудом поддаются культуре на искусственной среде. Неизученным остается ферментный аппарат Phytophthora infestans, хотя гриб этот и удается выращивать в искусственных условиях. Для получения

мицелия мы выращивали гриб Phytophthora infestans в пробирках на овся-

ном агаризованном отваре по методу Дороховой (7).

Были проведены опыты по выяснению влияния различных специфических ингибиторов на дыхание мицелия фитофторы. Опыты проводились в аппарате Варбурга.

Как видно из данных табл. 1, цианистый калий и азид натрия более чем наполовину подавляют поглощение кислорода мицелием гриба. Следовательно, Phytophthora infestans содержит подавляемую и неподавляємую ядами ферментные системы.

Диэтилдитиокарбамат натрия подавляет дыхание мицелия Phytophthora на 40%, на основании чего можно заключить, что очень существенная часть дыхания мицелия катализируется оксидазами Сц-протеидной природы.

Далее было проведено изучение способности мицелия фитофторы окис-

лять различные субстраты (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что подавляющее большинство испытанных субстратов не окислялось как растертым, так и интактным мицелием Phytophthora infestans. Существенное увеличение поглощения кислорода наблюдалось лишь при использовании в качестве субстрата аскорбиновой кислоты, а из аминокислот — метионина.

Окислительная активность мицелия Phytophthora infestans (µл O₂ на 1 г сырого веса в час)

		ертый елий	Нерастертый мицелий	
Субстрат	опыт	кон- троль	опыт	кон- троль
Таннин			525	520
Хлорогеновая кисл. + гидрохинон	155	391	420	500
Пирокатехин	200	320	434	460
Тирозин	60	160	180	260
Аскорбиновая кислота	180	228	481	444
Цитохром С + гидрохинон	320	380	374	382
Аспарагиновая кислота	190	220	400	408
Глютаминовая кислота	160	300	325	405
Аланин	190	250	490	501
Гликокол	192	288	400	395
Фенилаланин	<u> </u>		552	564
Лизин	_	_	394	432
Метионин			725	642
Лейцин			392	440
Норлейцин .	-	<u> </u>	408	440
Пролин	_		434	468
Триптофан			295	406
Глюкоза	1 —	-	290	420
Ксантин			410	450
Глицериновый альдегид	_		378	445
Линолевая кислота		-	440	540
Гликолевая кислота	I —		390	440

Способность мицелия окислять метионин свидетельствует о наличий у Phytophthora оксидаз аминокислот, являющихся флавопротеидами. Подтверждением этому служит и довольно высокое содержание рибофлавина в мицелии Phytophthora (6,5 γ на 1 г сырого веса мицелия) *.

Опыты по окислению различных субстратов были полностью повторены с ацетоновыми препаратами мицелия Phytophthora, причем были получены результаты, полностью совпадающие с только что цитированными.

Таблица 3

Окислительная активность ацетонового препарта мицелия Phytophthora infestans (в μ л O_2 на 1 мг белка в час)

Субстрат	Опыт	Кон- троль
Гидрохинон Цитохром С+ гидрохинон Аскорбиновая кислота Гликокол	8 26 17 11	8,5 26 15 26

Таблица 4

Активность цитохромоксидазы в мицелии Phytophthora infestans, выращенном на картофельной среде (в ил O₂ на 1 г сырого веса в час)

№ on.	Опыт	Контроль	Разница
1 2 3	217 432 500	75 312 290	141 120 210

Имеется большое число литературных данных, показывающих, что на состав вырабатываемых грибом ферментов и их активность сильно влияет состав культуральной среды, на которой выращивается гриб (8, 9).

Учитывая эти данные, мы провели опыты с мицелием Phytophthora infestans, выращенном на агаризованном картофельном настое — среде, которая гораздо ближе к естественному субстрату фитофторы.

В мицелии была определена активность цитохромоксидавы. В табл. 4 представлены полученные в этих опытах данные.

^{*} Определения рибофлавина были проведены по нашей просьбе 3. Зайцевой.

Как видно из приведенных данных, Phytophthora, выращенная на картофельной вытяжке, содержит активную цитохромоксидазу, в то время как у гриба, выращенного на овсяном агаре, цитохромоксидазная активность

не обнаруживалась.

В данном случае, очевидно, имеет место явление ферментативной адаптации, или, как теперь его называют, явление индуцированного образования ферментов. Под этим термином понимают образование специфических ферментов, не вырабатывавшихся раньше данным организмом, происходящее под влиянием субстрата (см., напр., (10)).

Таблица 5

Дегидразы в мицелии Phytophthora infestans (относительные единицы на 0,2 г сырого веса мицелия)

Субстрат	Активность дегидраз
Янтарная кислота Лимонная кислота Глицерофосфат Na Этиловый спирт	1,7 1,1 1,7 1,2

Выращивание гриба Phytophthora infestans на картофельном настое вызывает образование у него цито-хромоксидазы, чего не наблюдается на овсянке.

Следующим этапом работы явилось изучение комплекса дегидраз Phyto-

phthora infestans.

Результаты наших опытов показывают, что Phytophthora имеет активную дегидразную систему и с большой скоростью обесцвечивает метиленовую синь (1 г сырого веса мицелия гриба обесцвечивал 1 мл метиленовой

сини 1:20000 в трубке Тунберга в среднем за 3,6 мин.). Из отдельных дегидраз было доказано наличие в мицелии фитофторы дегидразы янтарной и

лимонной кислот, этилового спирта и глицерофосфата (табл. 5).

Присутствие в мицелии фитофторы дегидраз янтарной и лимонной кислот позволяет предполагать, что определенное место в дыхании гриба Phytophthora должно принадлежать дихотомическому пути распада дыхательного субстрата. Об этом свидетельствуют также опыты, в которых мы изучали влияние органических кислот — промежуточных продуктов цикла Кребса — на поглощение кислорода мицелием Phytophthora.

Таблица 6 Влияние органических кислот на дыхание мицелия Phytophthora infestans (в µл O₂ на 1 г сырого весав час)

Кислота	С кис- лотой	Без кисло- ты	Актива- ция, %
Янтарная Лимонная Фумаровая Яблочная α-кетоглутаровая	533 486 485 329 406	363 409 410 360 472	+46 +19 +18 - 9 -14

Как видно из табл. 6, лимонная, янтарная и фумаровая кислоты увеличивают поглощение кислорода мицелием Phytophthora.

Таким образом, данные, полученные при изучении дегидразной системы гриба Phytophthora infestans, позволяют предположить, что в процессе дыхания мицелия фитофторы одним из путей превращения дыхательного субстрата является гликолиз с последующим превращением его продуктов по циклу Кребса.

Этими данными еще раз подчеркивается необходимость изучения оксидаз, с участием которых осуществляется конечный этап дыхательного процесса — передача водорода на кислород. Работы в этой области нами продолжаются.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Б. А. Рубину за ценные указания по настоящей работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР Поступило 1 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Рубин, В. А. Аксенова, Биохимия, 22, в. 1—2 (1957). ² А. de Вагу, Beiträge z. Morphologie u. Physiology der Pilze, 4, 85 (1885). ³ Е. З. Окнина, Тр. Инст. физиол. раст. АН СССР, 2, 1 (1937). ⁴ Е. П. Четверикова, Окислительные процессы в явлениях устойчивости, Автореф. канд. диссертации, 1952. ⁵ W. Е. Аshour, Trans: Brit. Mycol. Soc., 12, 37, 4, 343 (1954). ⁶ J. Uritani, К. Мигатаtsu, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 27, 1, 24 (1953). ⁷ Н. А. Дорохова, Тр. Инст. физиол. раст. АН СССР, 1, в. 2 (1937). ⁸ В. Я. Частухин, Исследования по физиологии грибов, Материалы по микологии и фитопатологии, 8, в. 2, 1931 (1929). ⁹ J. F. Місhеline, G. Legrand, C. R., 239, № 21, 1404 (1954). ¹⁰ З. Шпигельман, Современные проблемы биохимии, Сборн. статей, ИЛ, 1957.

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и В. А. ГАВРИЛОВА

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ХЛОРОФИЛЛОМ В РАСТВОРАХ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 16 III 1959)

Результаты наших предыдущих работ $(^1,^2)$ позволяют считать весьма вероятным, что сенсибилизация хлорофиллом и его аналогами окислительно-восстановительных реакций в растворах протекает по следующему механизму:

 $X\pi + RH \xrightarrow{h\nu} X\pi^- + RH^+$ $X\pi^- + Z \rightarrow X\pi + Z^-,$

где X_{J} — пигмент-сенсибилизатор, RH — донор электрона (восстановитель), Z — акцептор электрона (окислитель). X_{J} — первичная восстанов-

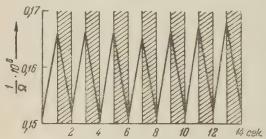


Рис. 1. Изменение электропроводности хлорофилла а $(10^{-4}~\text{мол/л})$ в пиридине с фенилгидразином $(0.5\cdot 10^{-1}~\text{мол/л})$ при быстрой смене света и темноты (заштриховано). Температура — 45°

ленная форма пигмента, свободный радикал типа ионизированного семихинона (³), образующийся путем присоединения электрона к активированной светом молекуле пигмента.

Одним из признаков появления Xл в растворе в определенных условиях, в частности в пиридине в присутствии фенилгидразина, является изменение электропроводности раствора при освещении (4). Характер изменения проводимости и обратный ход ее при выключении света различен для раз-

личных пигментов и определяется условиями опыта и свойствами первичной фотовосстановленной формы и продуктов изменения других компонентов реакции. В случае феофитина а, например, изменение электропроводности от освещения при низкой температуре (от —40 до —50°) в пиридине с фенилгидразином, сохраняется длительное время после выключения освещения, что объясняется относительно большей стабильностью этой формы для безмагниевых пигментов (5), тогда как в случае хлорофилла а электропроводность возвращается к исходной величине почти мгновенно после выключения света (4,5).

На рис. 1 показана типичная картина, наблюдающаяся для эвакуированного пиридинового раствора хлорофилла а, содержащего фенилгидра-

зин, при быстрой смене освещения и темноты.

Если исходить из вышеприведенного механизма, то можно ожидать, что в присутствии акцептора электрона, способного к быстрому взаимодействию с Хл⁻, равновесное количество Хл⁻ при освещении будет значительно меньшим, что должно сказаться на изменении электропроводности (1,5). В частности, в случае хлорофилла а следует ожидать, что внесение в среду акцеп-

тора сильно ослабит или даже прекратит показанные на рис. 1 быстрые изменения электропроводности, происходящие при включении и выключении света. Обнаружение подобного эффекта внесения акцептора явилось бы новым подтверждением правильности вышеупомянутого механизма сенсибилизации.

В данной работе нами было исследовано влияние на изменение электропроводности раствора хлорофилла ав пиридине с фенилгидразином присутствия некоторых из красителей, фотовосстановление которых хлорофилл способен сенсибилизировать, а именно метилового красного (6), сафранина $T^{(6,7)}$ и кислотного синего (8). Кроме того, мы испытали действие каротина на изменения электропроводности; это представляло интерес в связи с обнаружением Ливингстоном и Фужимори (9) влияния присутствия каротина на скорость исчезновения появляющейся при мощных вспышках света в растворе формы хлорофилла, названной Ливингстоном (10) метастабильным триплетным возбужденным состоянием этого пигмента. По нашему мнению, однако, есть все основания думать, что наблюдаемые этими авторами изменения спектра пигмента обусловлены присоединением электрона к молекуле пигмента, т. е. образованием Xл- (12). В пользу подобного предположения говорят следующие факты. 1. Спектры поглощения метастабильного триплетного состояния хлорофилла, феофитина, порфиринов и фталоцианина магния, приведенные в работах Ливингстона и Фужимори (⁹, ¹¹), а также Линшица и Сарканена (¹⁶), по положению ряда максимумов очень напоминают спектры соответствующих первичных восстановленных форм $({}^2, {}^5, {}^{12}, {}^{13})$. 2. В условиях опытов Ливингстона и Фужимори первичные восстановленные формы пигментов являются крайне неустойчивыми. 3. Показанное в работе (9) отсутствие взаимодействия «триплетного состояния» хлорофилла с восстановителями совершенно непонятно с точки зрения авторов и полностью объясняется, если принять, что эта форма уже является восстановленным продуктом.

Измерительная установка состояла из вакуумного сосуда с двумя параллельными платиновыми электродами, осветительной лампы накаливания 400 вт с конденсором и стеклянными светофильтрами для задержки инфракрасного излучения и выделения красной части спектра, поглощаемой хлорофиллом, и прибора для измерения электропроводности (мегомметр МОМ-3). Явления поляризации электродов проявлялись только в очень слабой степени и не имели значения при наблюдении эффекта освещения.

В табл. 1 приведены результаты одного из опытов с применением метилового красного в качестве акцептора электрона. Электропроводность везде выражается в величинах, обратных измеряемому сопротивлению в омах.

Табл. 1 ясно показывает, что в присутствии акцептора быстрые изменения электропроводности при смене света и темноты совершенно прекращаются и по мере фотовосстановления акцептора постепенно возобновляются. В специальных опытах с различными концентрациями метилового красного

Таблица 1

Изменение электропроводности раствора хлорофилла а в пиридине с фенилгидразином в присутствии или в отсутствие метилового красного $\left({\rm B} \ \frac{1}{\Omega} \ \cdot 10^6 \right)$

			В присут	ствии мети.	лового крас	сного		
	В отсутствие метилового	сразу		после п	рерывистог	о освеще	ния	
	красного	после добавя.			1 мин.	2 мин.	3 мин.	5 мин.
В темноте На свету	0,171 0,185	0,182 0,182	0,182 0,182	0,192 0,192	0,196 0,200	0,192 0,198	0,190 0,200	0,192 0,204
Разница	0,014	0	0 .	0	0,004	0,006	0,010	0,012

Примечание. Хлорофилл а $\sim 10^{-4}$ мол/л, фенилгидразин $\sim 0.5 \cdot 10^{-1}$ мол/л, метиловый красный $\sim 10^{-4}$ мол/л.

наблюдалось полное соответствие между количеством внесенного в раствор красителя — акцептора и временем освещения, после которого опять возникали быстрые изменения электропроводности при смене света и темноты.

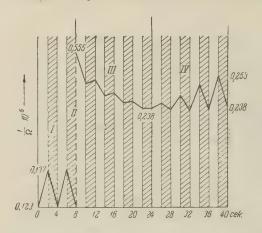


Рис. 2. Изменение электропроводности хлорофилла а в присутствии сафранина Т. I без сафранина, II — лобавка сафранина, III — сенсибилизированное восстановление сафранина, IV — после полного восстановле-Заштрихованы ния сафранина. периоды темноты

Весьма интересная картина получилась при использовании сафранина Т. Как было нами уже отмечено ранее (4), растворы продукта восстановления последнего в пиридине обладают меньшей электропроводностью, чем исходный краситель, поэтому картина изменения электропроводности походу опыта прерывистым освещением является весьма своеобразной. На рис. 2 представлены результаты одного из опытов с сафра-Значительное изменение нином. абсолютной величины электропроисследуемого раствора при внесении сафранина и егосенсибилизированном восстановлении не позволяют выдержать график в одном и том же масштабе, не нарушая его наглядности. Поэтому изображенный график является полуколичественным. Абсолютная величина электропровод-

ности обозначена цифрами в соответствующих местах.

Как следует из графика, внесение сафранина в раствор вызывает резкое увеличение электропроводности, что является следствием ионизации этого красителя в пиридине. В периоды дальнейшего освещения электропроводность быстро падает, но в следующие за освещением периоды темноты электропроводность опять слегка повышается, что связано, по-видимому, с небольшой обратной реакцией продуктов восстановления сафранина. Во избежание путаницы следует подчеркнуть, что эти изменения электропроводности в темноте значительно меньше по величине и обратны по знаку по сравнению с изменениями электропроводности раствора хлорофилла с восстановителем в отсутствие акцептора.

1 lo мере сенсибилизированного фотовосстановления сафранина эти колебания уменьшаются и через несколько периодов освещения полностью прекращаются. Вслед за этим появляются постепенно увеличивающиеся колебания, характерные для хлорофилла а. И в этом случае, следовательно. данные свидетельствуют об отсутствии характерных для хлорофилла а изменений электропроводности при смене света и темноты в присутствии акцептора. Такое же явление наблюдается и в присутствии кислорода или

кислотного синего.

Таким образом, экспериментальные данные с измерением электропроводности раствора хлорофилла а в пиридине, содержащего фенилгидразин. подтверждают участие ионизированной фотовосстановленной формы пигмента в процессе сенсибилизации, т. е. справедливость вышеприведенной схемы.

I Грисутствие акцептора в растворе заметно сказывается на ходе изменения электропроводности при освещении и в случае пиридиновых растворов феофитина. Однако общий характер изменения проводимости последнего, малая обратимость или отсутствие ее в темноте при низкой температуре (13)не позволяют получить такой же четкой картины, как в случае хлорофилла а, когда быстрые и обратимые колебания электропроводности при включении и выключении света легко улавливаются, независимо от изменения общего фона.

В табл. 2 приведены результаты опыта, показывающие влияние присуттвия каротина на изменение электропроводности хлорофилла а $\sim 10^{-4}$ мл/л) в пиридине с фенилгидразином. Цифры

ают, что внесение каротина акже уничтожает быстрые коебания электропроводности при мене света и темноты, причем ти колебания не появляются аже после длительного освещеия. В случае феофитина влияние саротина явно слабее и проявгяется как уменьшение велиины изменения электропроводюсти при освещении заметным бразом только при относительно ольшой концентрации каротина.

Данные в отношении каротина хорошо согласуются с резульатами, полученными в нашей аборатории (14) и показывающи-

Таблица 2 Изменение электропроводности хлорофилла а в присутствии каротина $\left(B \stackrel{1}{O} \cdot 10^{6} \right)$

,	В отсутствие каро-	В присутствии каротина после прерывистого освещения				
	тина	1 мин.	2 мин.	5 мин.	10 мин.	
В темноте На свету	0,244 0,222	0,227 0,227	0,232 0,232	0,238 0,238	0,244 0,244	
Разница.,.	0,022	0	0	0	0	

и, что присутствие каротина в пиридиновом растворе хлорофилла, содержацем аскорбиновую кислоту, сильно замедляет образование красной (вторичюй) восстановленной формы хлорофилла при освещении и в меньшей степени сказывается на фотовосстановлении феофитина.

Все эти явления хорошо объясняются наличием взаимодействия карочна с первичной восстановленной «электронной» формой пигмента, конкурирующего с образованием вторичной восстановленной формы. Значительно ольшая реакционная способность первичной восстановленной формы пигиентов, содержащих магний, по сравнению с соответствующей формой пигментов, не содержащих металла (5), объясняет более сильное влияние аротина на хлорофилл, чем на феофитин. Продукт присоединения электона к каротину является, по-видимому, очень неустойчивым и быстро реаирует обратно, что и приводит к отсутствию видимых изменений самого аротина.

Следует отметить, что попытка обнаружить влияние на электропроводюсть хлорофилла а добавки к пиридиновому раствору метилметакрилата, деланная в связи с наличием инициирования полимеризации этого соедиения при фотовосстановлении хлорофилла (15), не привела к положительным езультатам. Изменения электропроводности хлорофилла а при смене света темноты одинаковы в отсутствие и в присутствии метилметакрилата.

Институт биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР

Поступило 14 111 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, ЖФХ 32, 969 (1958). ² В. Б. ЕВСТИГ-ееВ, В. А. Гаврилова, ДАН, 98, 1017 (1958). ³ В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, А. Гаврилова, ДАН, 114, 1066 (1957); 115, 530 (1957); 118, 1146 (1958). В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, В. А. Гаврилова, ДАН, 103, 97 (1955). ⁵ В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРОФИЛЛА В СВЯЗИ С ЕГО РОЛЬЮ ГРИФОТОСИНТЕЗЕ, ДОКТОРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ, М., 1956. ⁶ Ј. С. Ghosh, S. В. Sengura, J. Indian Chem. Soc., 11, 65 (1934). ⁷ А. А. Красновский, ДАН, 1, 91 (1948). ⁸ В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, В. А. Гаврилова, ДАН, 125, № 6 (1959). ⁹ Е. Fujimori, R. Livingston, Nature, 180, 1036 (1957). ¹⁰ R. Lingston, J. Am. Chem. Soc., 77, 2179 (1955). ¹¹ R. Livingston, E. Fujinori, J. Am. Chem. Soc., 80, 5610 (1958). ¹² В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, В. А. Гаврилова, ДАН, 118, 1146 (1958). ¹³ В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, В. А. Гаврилова, ДАН, 118, 1146 (1958). ¹³ В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ, В. А. Гаврилова, ДАН, 96, 1201 (1954). ¹⁴ А. А. Красновский, Биофизика, 4, 5 (1959). ⁵ А. А. Красновский, А. В. Умрихина, Биофизика, 3, 547 (1958). ⁶ Н. Linschitz, К. Sarkanen, J. Am. Chem. Soc., 80, 4826 (1958).

БИОХИМИЯ

Е. СИДОРОВА

НАРУШЕНИЕ СИНТЕЗА МОЧЕВИНЫ В ОРГАНИЗМЕ МЫШЕЙ ПРИ НЕДОСТАТОЧНОСТИ ВИТАМИНА В₆, ВЫЗВАННОЙ ПОВТОРНЫМ ВВЕДЕНИЕМ ИЗОНИКОТИНОИЛГИДРАЗИДА

(Представлено академиком А. И. Опариным 13 IV 1959)

В настоящее время установлено $(^{1-4})$, что при синтезе мочевины в печени млекопитающих один атом азота мочевины образуется за счет аммиака, а другой имеет непосредственным источником аминогруппу L-аспарагиновой кислоты. Последняя образуется в организме путем переаминироваия щавелевоуксусной кислоты с глутаминовой. В глутаминовую же кислоту под действием специфических аминофераз легко переходит аминный азот остальных природных аминокислот. Реакции переаминирования являются промежуточным звеном и в процессе образования аммиака в тканях млекопитающих в результате трансдезаминирования L-аминокислот (4). Из сказанного следует, что подавление действия тканевых аминофераз должно приводить к снижению образования мочевины. В опытах с гомогенатами печени удается резко снизить образование мочевины из цитруллина и ряда аминокислот, блокируя действие аминофераз карбонильными реагентами, связывающими пиридоксальфосфат (³). Последний синтезируется в организме из витамина B₆; поэтому можно было предполагать, что снижение активности аминофераз, наблюдаемое при В₆-авитаминозе, сопровождается пониженным образованием мочевины in vivo и в переживающей ткани печени. Указание на пониженное выделение мочевины с мочой у В в-авитаминозных крыс имеется в работах Березова (5), но это понижение оказалось нерегулярным (4). Исследуя содержание мочевины в крови В в-авитаминозных крыс Мак-Генри и его сотрудники наблюдали повышенные величины по сравнению с нормой (6,10). Приводимые этими авторами сравнительные данные о содержании витамина В в печени нормальных и авитаминозных крыс (9) свидетельствуют о незначительной глубине недостаточности витамина В, в их опытах. Торможение реакций переаминирования в печени как в опытах школы Мак-Генри, так и в исследованиях нашей лаборатории и других авторов, всегда было весьма неполным даже при далеко зашедшем алиментарном В6-авитаминозе. Поэтому вопрос о роли реакции переаминирования и других превращений, протекающих при участии пиридоксалевых ферментов, в синтезе мочевины іп vivo нуждается в дальнейшем исследовании. Как известно, изоникотиноилгидразид (ИНГ) значительно тормозит действие аминофераз как in vitro (11, 12), так и in vivo (13). В данной работе, как и в исследованиях, ранее проведенных в этой лаборатории (13), для получения глубокой острой недостаточности витамина В было использовано повторное введение животным субтоксических доз ИНГ. Поскольку ИНГ быстро выводится с мочой (1), мы, с целью поддержания постоянной концентрации его в организме на последнем этапе опыта, прибегали к удалению почек. Следует отметить, что по данным Селлерс и др. (15), срезы печени животных, подвергнутых нефрэктомии, проявляют повышенную способность к синтезу мочевины.

Опыты проводились на белых мышах (самцы весом от 17 до 21 г), разбитых на однородные по весу контрольные и подопытные группы. Мыши получали в течение 7—8 дней синтетический рацион, включающий 20%отмытого от витаминов казеина и смесь витаминов (20 µг тиамина, 60 µг никотинамида, 20 µг рибофлавина, 75 µг Са-пантотената, 50 µг n-аминобенвойной кислоты и 5 мг холина в день на каждую мышь); контрольные мыши получали дополнительно по 50 µг пиридоксина в день. Мышам подопытной

группы каждый день вводили внутрибрюшинно по 1,5 мг ИНГ в 0,15 мл водного расявора, а контрольным— по

0,15 мл воды.

На 7—9 день утром, после 8—10-часового голодания и непосредственно перед последней инъекцией ИНГ (или воды), у животных обеих групп удаляли почки (через горизонтальный разрез на спине, без наркоза). Животных забивали декапитацией через 0, 6, 11 или 16 часов после операции, быстро отрезали хвост, уши, кончики лапок и снимали кожу, после чего голову и тушку взвешивали и гомогенизировали в измельчителе типа Уеринг в десятикратном объеме охлажденного M/15фосфатного буфера (рН 7,4) с последующим осаждением белков равным объемом 10% CCl₃COOH. безбелковых экстрактах определяли мочевину (уреазный метод), общий аминный азот $(^{16})$, сумму азота аммиака и амидной группы глютамина (в приборах Конвея, после 30 мин. гидролиза на кипящей водяной бане

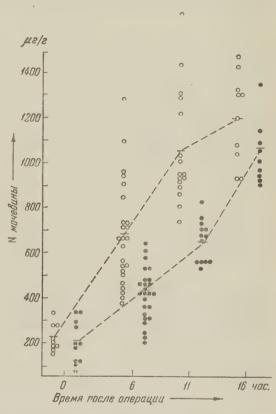


Рис. 1. Содержание N мочевины в рг на г веса тушки. Светлые точки—контрольные мыши; черные точки—мыши, получавшие изоникотиноилгидразид

в 5% СС l_3 СООН) и общий небелковый азот (после сжигания по Кьельдалю и отгонки NH_3 по Конвею). Результаты этих определений, выраженные в микрограммах N на 1 г сырого веса тушки, представлены в табл. 1, где

приведены средние величины, и графически на рисунках 1, 2.

В параллельной серии опытов производились определения активности тлутамико-аланиновой и глутамико-аспарагиновой аминофераз в гомогенатах из всей тушки мышей контрольной и подопытной групп, убитых тотчас после нефрэктомии или через 6 час. после операции. Величины переаминирования измерялись по методу Кабо с сотр. (17), видоизмененному Т. С. Пасхиной. В этих опытах было найдено, что в тканях животных, получавших ИНГ, активность глутамико-аланиновой аминоферазы как в начале опыта, так и через 6 час. подавлена практически полностью, а активность глутамико-аспарагиновой аминоферазы заторможена не более чем на 40—50%.

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что после удаления почек, т. е. с прекращением выведения из организма продуктов азотистого катаболизма, в теле контрольных мышей прогрессивно увеличивается содержание общего небелкового N; прирост его за 11 час. составляет $1037~\mu\text{г/r}$. Это увеличение происходит преимущественно за счет накопления в тканях мочевины ($+835,6~\mu\text{г/r}$), при незначительном приросте азота аминокислот ($+13,6~\mu\text{г/r}$) и суммы аммиачного и амидного азота ($+58,1~\mu\text{г/r}$)

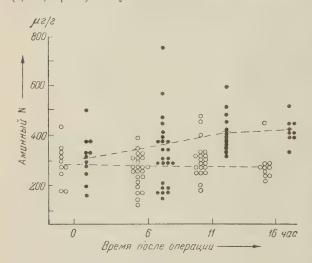


Рис. 2. Содержание аминного N в μ г на г веса тушки. Условные обозначения те же, что на рис. 1

У мышей, получавших ИНГ, прирост общего небелкового N за 11 час. понижен более чем на 25 % (712,4 µг/г,) а образование мочевины ($+452,4 \,\mu r/r$) заторможено на 46% по сравнению с контролями. Накопление свободных ами-(+107,2)нокислот значительно повышено посравнению с таковым контрольных мышей, прирост азота аммиака и амидов $(+77,4 \mu \Gamma/\Gamma)$ лишь немногим выше, чем контрольных животных, и составляет по отношению к общему приросту небелкового N незначительную величину.

Через 6 часов после операции абсолютные величины прироста азотистых фракций у обеих групп животных меньше, но различия между контрольными и получавшими ИНГ мышами выражены более резко. В частности прирост азота мочевины составляет у первой группы 457,4 µг/г, а у второй всего 218,2 µг/г (торможение на 53%).

Таблица 1 Содержание фракций небелкового азота в тушках нефрэктомированных мышей, контрольных и получавших ИНГ (средние величины)

Jie B	Число	иссле-		Содер	жание азо	га в (мг)	на 1 г сыр	ого веса	тушки	
мя после рации в ах	дованных				мочевины амидн. N глута- мина + N амми- ака		аминнь	ıй N	общий не вый	
Bpen onep	конт-	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт	контроль	опыт
0 6 11 16	9 24 16 10	11 25 13 9	228,4 685,8 1064,0 1207,4	207,0 425,2 659,4 1083,7	91,6 144,1	86,4 99,7 163,8 142,5	294,4 269,0 308,0 289,1	313,0 329,5 420,2 424,3	2059,0 2693,0 3096,0 3166,0	2300,0 2605,0 3012,4 3528,0

В период с 11 до 16 час. общий небелковый N и N мочевины нарастают у подопытных мышей в большей мере, чем у контрольных, вследствие чего различие между обеими группами в значительной мере сглаживается (см. рис. 1). Возможно, что это обусловлено постепенным разрушением ИНГ в организме животных.

 $\tilde{\Pi}$ риведенные выше экспериментальные данные показывают, что синтез мочевины в организме мыши in vivo резко подавляется (на 53—64%) при острой недостаточности витамина B_6 , вызванной введением ИНГ, в соот-

ветствии с результатами, полученными при торможении реакций переаминирования в опытах с гомогенатом печени in vitro (3). Отсутствие полного нарушения синтеза мочевины in vivo в наших опытах легко объяснимо, если учесть, что у подопытных животных использование аспарагиновой кислоты во второй фазе цикла мочевинообразования не должно нарушаться, а образование аспарагиновой кислоты путем переаминирования из глутаминовой и ее прямых предшественников (пролина, гистидина) нарушено лишь частично. Сказанное подтверждается данными предварительных опытов Р. М. Азарх и И. С. Севериной с гомогенатами печени крыс, которым повторно вводился ИНГ; в таких гомогенатах образование мочевины во второй фазе орнитинового цикла (3) из L-аланина было подавлено полностью, из L-глютаминовой кислоты — заторможено на 40—60%, а из L-аспарагиновой кислоты — практически не нарушалось.

В опытах школы Боллмана (см. у А. Е. Браунштейна (18)) прекращение мочевинообразования в организме собак после удаления печени сопровождалось значительным накоплением в тканях глютамина (при относительно малом приросте других аминокислот). У мышей, получавших ИНГ, мы, напротив, наблюдали существенный прирост аминного N свободных аминокислот при очень незначительном повышении прироста суммарного N аммиака и амидной группы глутамина. Это различие представляет большой интерес; мы рассматриваем его как косвенное указание на участие реакций переаминирования в процессах распада (дезаминирования) аминокислот не только

в печени, но и в других органах животных.

Приношу глубокую благодарность действительному члену АМН СССР проф. А. Е. Браунштейну за руководство работой.

Институт биологической и медицинской химии Академии медицинских наук СССР Поступило 7 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Ratner, Advances Enzymol. and Related Subjects Biochem., 15, 319 (1954).
² T. T. Березов, Усп. совр. биол., 39, 257 (1955). ⁸ И. В. Клюге, ДАН, 109 (1956); Биохимия, 21, 516 (1956). ⁴ А. Е. Браунштейн, Главные пути ассимиляции и диссимиляции азота у животных, М., 1957; Advances Enzymol. and Relate Subjects Biochem., 19, 335 (1957). ⁵ T. T. Березов, ДАН, 86, 605 (1952); 90, 623 (1087 (1953). ⁶ W. Наwkins, М. L. Мас Farland, E. W. Мс Henry, J. Biol. Chem., 166, 223 (1946). ⁷ J. R. Beaton, J. L. Beareet al., J. Biol. Chem., 200, 715 (1953). ⁸ J. R. Beaton, F. J. Smith, E. W. Mc Henry, J. Biol. Chem., 201, 587 (1953). ⁹ J. R. Beaton, R. M. Ballantyne et al., J. Biol. Chem., 186, 93 (1950). ¹⁰ E. F. Caldwell, E. W. McHenry, Arch. Biochem. and Biophys., 44, 396; 45, 97 (1953). ¹¹ R. M. Hicks, J. Cymmerman-Craig, Biochem. J., 67, 353 (1957). ¹² J. Youatt, Biochem. J., 68, 193 (1958). ¹³ A. E. Браунштейн, Р. М. Азарх, Биохимия, 22, 430 (1957). ¹⁴ L. J. Roth, R. W. Матhei, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 81, 566 (1952). ¹⁵ A. L. Sellers, J. Katz, J. Marmorston, Am. J. Physiol., 191, 345 (1957). ¹⁶ E. W. Yemm, E. C. Cocking, Analyst, 80, 209 (1955). ¹⁷ P. Cabautetal., Am. J. Clin. Pathol., 26, 1101 (1956); 27, 235 (1957). ¹⁸ A. E. Браунштейн, Вестн. Акад. мед. наук СССР, № 2 (1959).

в. в. юркевич

об отношении дрожжевых клеток к в-амилазе

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 IV 1959)

В последнее время в связи с успехами в изучении вирусов, белков и нуклеиновых кислот начинает складываться представление о большем, чем это до сих пор считали, многообразии взаимоотношений клеток с высокомолекулярными соединениями среды.

Хорошо установлено, что живым клеткам может быть свойственно поглощение ферментных белков (1-7). Однако вопрос о биологическом значении этого явления почти не получал освещения. В работе А. И. Опарина и

Таблица 1
Сорбция β-амилазы клетками S. ellipsoideus
(активность фермента, мл 0,1 N (KMnO₄
на 50 мг дрожжей)

№№ ОПЫ- ТОВ	Актив- ность, исходн. раствор	Актив- ность, раствор после пребыв. дрожжей	Актив- ность, исчез- нувш. из раств.	Актив. ность в суспен- зии кле- ток после сорбции
1 2	15,1 14,0	1,3	13,8 13,4	5,8 9,1

В. В. Юркевича (3) показано, что клетки дрожжей, у которых отсутствуют инвертаза и β-глюкозидаза, сорбируя эти ферменты из среды и удерживая их, оказываются способными сбраживать неиспользуемую ранее ими сахарозу или гидролизовать амигдалин. В настоящей работе рассматривается отношение дрожжей к β-амилазе и биологическое значение сорбции ферментов клетки *.

Препарат β -амилазы получался нами из ячменного солода с очисткой от α -амилазы (8). Дрожжи выращивались на среде Ридер с дрожжевым экстрактом и перед опытом трехкратно промывались водой в центрифуге. Во всех опытах навески дрожжей брались из 1-суточных культур по 500 мг. Поглощение β -амилазы клетками шло в 20 мл 0,04% водного раствора препарата фермента с 2% глюкозы в течение 1,5 час. при 27°. Активность β -амилазы определялась при рН 4,7 по скорости осахаривания крахмала (мальтазной активностью препарат фермента не обладал). Редуцирующая способность учитывалась методом Бертрана. Для автолиза к навеске дрожжей добавлялся 1 мл ацетатного буфера с рН 5,9, 3 мл H_2 О и толуол. Перед определением активности фермента в автолизате эта смесь разбавлялась водой до 20 мл.

В условиях наших опытов клетки разных рас дрожжей (Saccharomyces ellipsoideus, S. globosus, S. cerevisiae раса XII) проявили резко выраженную способность сорбировать β-амилазу. Об этом можно было судить как по убыли активности фермента в растворе, так и по обнаружению амилазной активности суспензии клеток после центрифугирования и промывания. В табл. 1 представлены результаты двух типичных опытов.

Амилазной активностью без сорбции фермента ни интактные клетки, ни клетки, подвергнутые 3-суточному автолизу, не обладали. (Отсутствие ами-

лазы у дрожжей хорошо известно.)

^{*} В ряде экспериментов принимала участие Р. Н. Пташник.

Как и в проведенных ранее опытах с инвертазой (3), способность клеток сорбировать β-амилазу сильно возрастает (в 4—7 раз) в условиях брожения на глюкозе по сравнению с сорбцией из раствора без глюкозы, т. е. процесс поглощения фермента связан с жизнедеятельностью клеток. Однако, в отличие от поглощенной дрожжевыми клетками инвертазы (4), сорбированная в условиях брожения β-амилаза не отмывается водой даже при многократном промывании.

Активность β-амилазы, открываемая в клетках, была всегда меньше, чем активность, исчезнувшая из раствора (с учетом некоторого активирующего влияния глюкозы на фермент), что видно из табл. 1. Следовательно, наряду с поглощением клетками β-амилазы происходит ее частичная инактивация. Опыты показали, что активность фермента, обнаруживаемая в

клетках сразу после их пребывания в растворе фермента и промывания и после 3-суточного автолиза, одинакова. Это говорит о поверхностном расположении в клетке активной β-амилазы.

Если клетки, имея сорбированную, расположенную на поверхности и сохраняющую активность лазу, гидролизуют крахмал, то такие клетки, имея еще мальтазу, должны обладать способностью сбраживать крахмал. Имевшийся у нас штамм S. cerevisiae расы XII обладал очень слабой способностью бродить на мальтозе. После 3—4 пассажей на агаризованной среде Ридер с мальтозой эта способность значительно возрастала. Такие дрожжи выращивались затем на жидкой среде того же состава. Клетки после отделения от среды и промывания сорбировали β-амилазу

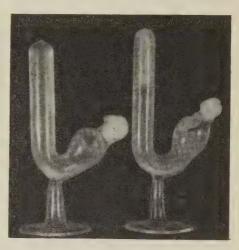


Рис. 1. Брожение на крахмале клеток S. ellipsoideus, сорбировавших β-амилазу. Слева контроль, справа опыт

в условиях брожения на глюкозе и после 6-кратного промывания в центрифуге помещались в трубки Эйнгорна с 1% раствором крахмала. В контрольные трубки помещались те же дрожжи, адаптированные к мальтозе, но сорбировавшие препарат фермента, инактивированный нагреванием. Трубки помещались в термостат с температурой 40°. В опытных трубках через 10 мин. начиналось накопление газа. Через $1^{1}/_{2}$ часа было 2,5 мл газа, причем брожение заметно продолжалось. За это время в контрольных трубках никаких признаков брожения не наблюдалось (рис. 1).

Для того чтобы убедиться в том, что использование клетками крахмала шло за счет удерживаемого ими фермента, а не за счет плохо отмытого фермента, оставшегося в растворе после сорбции, мы проводили следующие контрольные опыты. 1 мл 6-й промывной воды выдерживали 2 часа при 40° с 10 мл 1% крахмала; проба с жидкостью Фелинга после этого была отрицательной. В некоторые трубки с контрольными дрожжами добавляли по 0,5 мл той же, 6-й, промывной воды, однако это также не вызывало брожения. Микроскопирование дрожжей после опыта показало отсутствие посторонней микрофлоры. Опыт был двукратно повторен с тем же результатом.

Таким образом, дрожжевые клетки, имеющие мальтазу, сорбируя β-амилазу среды и прочно удерживая ее, делаются способными, при сохранении известное время у поглощенного фермента активности, использовать крахмал. Известные нам формы дрожжевых организмов не обладают способностью сбраживать крахмал (9). Однако явления, подобные описанному нами, должны иметь биологическое значение как путь расширения биохимических возможностей клеток.

Далее нашими опытами показано, что инактивация дрожжевыми клетками β-амилазы носит биологический характер, так как процесс этот связан с обменными процессами клеток. Если клетки S. ellipsoideus, сорбировавшие фермент, выдержать в условиях брожения в течение 2 час., перенеся их в 2% раствор глюкозы, то после этого активность β-амилазы в клетках не обнаруживается ни сразу, ни после автолизов разной длительности, тогда как непосредственно после пребывания в растворе фермента эти клетки сохраняли еще часть активности. При этом фермент не вымывается также и в раствор глюкозы. Если же клетки, сорбировавшие фермент, выдержать не в условиях брожения, а в воде, то инактивации β-амилазы не происходит. О связи инактивации фермента с жизнедеятельностью клеток говорит и тот факт, что отравление клеток толуолом также прекращает процесс инактивации β-амилазы.

Сохранение активности фермента в течение 3-суточного автолиза клеток свидетельствует о том, что белок сорбированной клетками β-амилазы не разрушается ферментами автолизата. То же подтвердилось и опытами по влиянию автолизата дрожжей на раствор β-амилазы (рН 5,9). Аналогично этому мы никогда не наблюдали инактивацию ферментами дрожжевых автолизатов инвертазы. Эти явления кажутся нам вполне закономерными, ибо в микробной популяции отсутствие способности у ферментов, освобождающихся из отмирающих клеток, инактивировать неразрушающие клетки

данного вида гидролазы среды — биологически полезно.

Специальными опытами нами было установлено, что инактивация адсорбированной β-амилазы происходит не за счет влияния продуктов, накапливающихся в среде при брожении. Следовательно, фермент инактивируется в результате процессов, происходящих при его взаимодействии с самой клеткой. Факт инактивации сорбированной β-амилазы лишь в процессе жизнедеятельности клеток и растянутость этого процесса во времени говорят о включении белка β-амилазы в обменные процессы этих клеток. Инактивация при этом чужеродного белка, вполне понятная с физиологической стороны, должна относиться, вероятнее всего, к использованию белка как питательного материала. Наблюдавшееся в наших опытах предшествование адсорбции дальнейшему усвоению является, безусловно, общефизиологической закономерностью. Можно указать на исходный характер усвоения дрожжевыми клетками витаминов (10).

В противоположность описанным данным, ранее нами было установлено, что брожение после сорбции препарата дрожжевой инвертазы клет-ками S. globosus, для которых белок этого фермента не является совершенно чужеродным $\binom{11}{12}$, в условиях ряда наших опытов не только не было фактором, инактивирующим фермент, — напротив, количество инвертазы в клет-

ках при этом увеличивалось $(^{13}, ^{14})$.

Выясняя возможность использования дрожжевыми клетками в качестве источника питания сорбированных из среды белков, мы решили испытать отношение к инвертазе голодавших и не голодавших клеток S. globosus. Две одинаковые навески дрожжей суточной культуры, одна из которых предварительно выдерживалась в стерильной воде в течение суток при 27°, сорбировали инвертазу; после однократного отмывания клетки автолизировались и в них определялось содержание фермента. Опыты проводились по описанной ранее методике (13); посторонней инфекции не было. Данные опытов показали, что голодавшие дрожжи, имея более медленное брожение, сорбировали, однако, всегда больше инвертазы (в 2-4 раза), тогда как сорбированный фермент выявлялся в голодавших клетках лишь в незначительной части, и активность его была в разных опытах в 2-10 раз меньше. чем активность в неголодавших клетках. Инактивация поглощенной инвертазы под влиянием голодания говорит о возможности использования сорбируемых дрожжевыми клетками белков как питательного материала. Однако инактивация чужеродного белка β-амилазы выражена более резко у клеток и без предварительного голодания.

Нам неизвестны исследования, демонстрирующие использование дрожжевыми клетками нативных белков среды как источников питания. Однако данные настоящей работы говорят о возможности такого использования.

В связи с описанным представляет интерес выяснить отношение дрожжей к амилазе муки. Проведенные нами опыты показали, что 2-часовое выдерживание продажных пекарских дрожжей (5%) в 10% мучной болтушке из пшеничной муки лишь в незначительной степени снижает там активность амилазы. Это снижение можно объяснить не только сорбцией фермента. Добавление к опытной смеси 2% глюкозы вызывает сразу резкое (в 5 раз) повышение активности амилазы. Эта высокая активность сильно снижается при выдерживании с дрожжами, однако сильное снижение происходит и тогда, когда мы к мучной болтушке без дрожжей вместо 2% добавляли 1% глюкозы. Таким образом, снижение амилолитической активности в мучной болтушке под влиянием дрожжей можно объяснить также сбраживанием сахаров. По-видимому, этот последний фактор имеет здесь главное значение, так как в опытах по адсорбции ферментов дрожжевыми клетками мы всегда наблюдали, что присутствие солей, аминокислот и ряда других веществ в среде всегда снижает адсорбцию фермента. Вопрос об отношении дрожжей к ферментам муки мы намерены специально исследовать.

Описанные нами закономерности отношений клеток к белкам среды, как это видно из сравнения данных настоящей работы, проявляются не оди-

наково в различных условиях.

Уральский государственный университет им. А. М. Горького

Поступило 3 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Л. Курсанов, Е. С. Исаева, Биохимия, 9, 5 (1944). ² А. Л. Курсанов, Биохимия, 11, 4 (1946). ³ А. И. Опарин, В. В. Юркевич, ДАН, 66, № 2 (1949). ⁴ В. В. Юркевич, Диссертация, Инст. биохим. АН СССР, 1950. ⁵ Н. М. Сисакян, А. М. Кобякова, Биохимия, 12, 5 (1947). ⁶ А. Л. Курсанов, Е. С. Исаева, В. Попатенко, Биохимия, 11, 5 (1946). ⁷ А. Л. Курсанов, Н. Н. Крюкова, Д. М. Седенко, Биохимия, 13, 5 (1948). ⁸ А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951. ⁹ В. И. Кудрявцев, Систематика дрожжей, М., 1954. ¹⁰ М. Н. Мейсель, Функциональная морфология дрожжевых организмов, М.— Л., 1950. ¹¹ А. И. Опарин, Н. С. Гельман, И. Е. Эльпинер, ДАН, 97, № 2 (1954). ¹² А. И. Опарин, Н. С. Гельман, И. Г. Жукова, Биохимия, 20, 5 (1955). ¹³ В. В. Юркевич, Р. В. Швейкина, ДАН, 97, № 2 (1954). ¹⁴ В. В. Юркевич, Л. Т. Городович, ДАН, 118, № 1 (1958).

БОТАНИКА

О. П. ШЕРШУКОВА

ЧИСЛО ХРОМОСОМ У ULMUS PINNATO-RAMOSA DIECK. ET KOEHNE

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 15 1 1959)

Представители рода Ulmus L. — вяз, ильм, берест — широко распространены в Северном полушарии. К настоящему времени описано около 50 видов этого рода, в том числе 20 видов, произрастающих на территории СССР (1) и имеющих большее или меньшее народнохозяйственное значение. Тем не менее, несмотря на свою многочисленность, род Ulmus недостаточно исследован цитологически.

Краузе (3), впервые изучавший число хромосом в роде Ulmus L., установил, что гаплоидный их набор у видов U. montana With., U. americana L. и U. campestris L. равен 14. Более поздними наблюдениями (5) было установлено в гетеротипном делении у U. pumila L. и U. fulva 15 хромосом,

а у U. americana L. в гомеотипном делении 28-30 хромосом.

Результаты (5) Лилевельд (4) считает предварительными. Со своей стороны, этот автор изучал редукционное деление в материнских клетках пыльцы у U. hollandica belgica Rehd., U. Pitteursii Kirch., U. campestris Hesse (=Hort.?), U. campestris alata suberosa Rehd., U. wilsoniana Schneid., U. pumila pinnato-ramosa Henry, U. montana suberosa Spaeth (номенклатура по Rehder) (6) и установил, что все исследованные виды и вариации, в том числе и U. pumila pinnato-ramosa, имели гаплоидное число хромосом 14, в связи с чем можно предположить, что у исследованных автором видов соматическое число хромосом (2 n) равно 28.

В сводной работе (7) указывается, что из11 исследованных на число хромосом видов ильмовых у 9 видов (U. carpinifolia (foliaca, nitens), U. glabra (campestris, procera var. montana и var. scabra), U. fulva, U. hollandica, U. japonica, U. laciniata, U. laevisteffusa (pedunculata), U. pumila, U. racemosa) 2n = 28. И только для U. americana и U. turkestanica соматиче-

ское число хромосом равно 56.

До сих пор не ясно, что понимают зарубежные ботаники под названием U. turkestanica: иногда так называют шаровидные формы ильмовых типа U. densa Litw. или U. Androssowii Litw., иногда это название применяют к туркестанскому карагачу — вязу перисто-ветвистому (U. pinnato-ramosa Dieck. et Koehne).

Вяз перисто-ветвистый, или, как упоминалось выше, туркестанский карагач, произрастает в культуре в Казахстане и в Средней Азии. Этот вид очень близок к U. pumila L.—вязу приземистому, или ильмовнику, естественно про-

израстающиму в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке.

Оба названных вида принадлежат к секции Madocarpus Domort, ряду Pumilae C. К. Schn., подсекции Foliaceae C. К. Schn. В качестве самостоятельного вида U. pinnato-ramosa Dieck. признается далеко не всеми систематиками и в международной ботанической литературе чаще считается разновидностью (²). В ряде изданий этот вид фигурирует как синоним U. pumila L. var. arboria Litw., или U. pumila L. var. pinnato-ramosa Henry. Таким образом, систематическое положение U. pinnato-ramosa еще

недостаточно ясно. Однако, обладая быстрым ростом и значительной засухоустойчивостью, U. pinnato-ramosa представляет большой интерес для степного лесоразведения. В связи с этим выяснение его систематического положения имеет большое не только теоретическое, но и практическое значение.

Настоящим исследованием была предпринята попытка определить число хромосом у U. pinnato-ramosa с целью уточнения систематики этого вида и возможностей использования его в работах по

экспериментальной полиплодии.

В качестве объекта нами использовались сеянцы первого года жизни из семян, собранных на Джаныбекском стационаре Института леса Академии наук СССР в Западно-Казахстанской обл.*. Техника получения соматических корешков необходимой степени готовности следующая.

В июне 1958 г. семена U. pinnato-ramosa были посеяны в пикировочные ящики, которые сверху покрывались стеклом и, соответственно, притенялись. Через три недели, после образования 2-3 настоящих листьев, сеянцы были



Рис. 1. Соматические пластинки различных срезов корешков Ulmus pinnatoramosa (2n = 28)

распикированы в глиняные вазоны диаметром 7-9 см и прикопаны в парник, в котором находились в течение 2 недель. В этот период растения регулярно и обильно поливались. Полученные описанным образом корешки,

достигшие длины не более 1 см, фиксировались по Навашину, после чего использовлись для приготовления постоянных препаратов. Толщина срезов 9 и. В качестве красителя применялся гематоксилин по Гайденгайну.

Препараты исследовались с помошью биологического микроскопа Цейсс, объектив 90/1,25 Цейсс с ирисовой диафрагмой, окуляр компенсационный 20×. Рисунки метафазных пластинок хромосом были сделаны с помощью рисовального аппарата РА-4, микрофотографии — фотоаппаратом «Зоркий».

В результате проведенного исследования было установлено (рис. 1, 2), что соматическое число хромосом у U. pinnato-ramosa равно 28 (2n = 28). На некоторых пластинках цросматрива-



ис. 2. Соматическая пластин: Ulmus pinnato-ramosa (2n=28)пластинка

лось только 27 хромосом (рис. 3), что следует объяснить неудобным расположением на таких пластинках некоторых хромосом, или несовпадением в отдельных случаях плоскости среза с экваториальной плоскостью ядра. В ходе просмотра препаратов мы убедились, что у данного объекта препараты с меньшей толщиной срезов (7-8 µ) должны лучше удовлетворять требованиям поставленной задачи. Наше исследование позволило также установить значительную дифференцированность хромосомного набора U. pinnato-ramosa с преобладанием в нем более крупных, палочковидных хромосом. В пределах кариотипа также имеет место двуплечие (иногда неравноплечие) хромосомы.

Таким образом, результаты наших исследований вместе с приведенными литературными данными позволяют отнести U. pinnato-ramosa к категории

^{*} Исследования проводились по просьбе сотрудницы Отдела защитного лесоразведе* ния Института леса АН СССР С. Д. Эрперт, ею и был любезно предоставлен нам исходный материал.

диплоидных видов с гаплоидным числом хромосом 14, свойственным всему

роду Ulmus.

Полученные в настоящей работе данные соматического числа хромосом у U. pinnato-ramosa (2n=28) также соответствуют аналогичному числу



Рис. 3. Соматическая пластинка Ulmus pinnato-ramosa (2n-27)

хромосом у U. ритіва. Однако это еще не может служить прямым доказательством идентичности этих видов так как соотношение 2n=28 характерно, как указывалось выше, и для ряда других видов рода Ulmus. На основании наших исследований мы можем предположить, что данные относительно числа хромосом у U. turkestanica (2n=56), приведенные в сводке (7), не относятся к туркестанскому карагачу — U. pinnato-ramosa, а, повидимому, характеризуют шаровидные формы ильмовы типах U. densa Litw. и U. Androssowii Litw.

В заключение мы считаем необходимым поблагодарить П. К. Шкварникова и И. А. Грудзинскую за помощь, оказанную при подготовке данной рукописи к печати.

Институт леса[.] Академии наук СССР Поступило 14 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Андронов, Вязы СССР (произрастающие и интродуцированные). Техническая информация по результатам научно-исследовательских работ Лесотех. акад., №№ 35, 36, Л., 1955. ² И. А. Грудзинская, Бот. журн., 41, № 1 (1956). ³ О. Кгаиse, Ber. Dtsch. bot. Ges., 48 (1930). ⁴ Y. A. Leliveld, Cytological studies in the Genus Ulmus L. Genetica, s'Gravenhage M. Nijhoff, 1934, p. 15. ⁵ R. Y. Walter, Science, 75, 107 (1932). ⁶ A. Rehder, Manual of Cultivated Trees and Shrubs, Macmillan, N. Y., 1927. ⁷ F. W. Seitz, Zs. Forstgenet. u. Forstpflanzenzücht., 1, H. 1 (1951). ⁸ G. Tischler, Die Chromosomenzahlen der Gefässpflanzen Mitteleuropas, Gravenhage, 1950.

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 127, № 1

АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

Л. А. ЛЕБЕДЕНКО

ОНТОГЕНЕЗ ДРЕВЕСИНЫ КОРНЕЙ И СТВОЛОВ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ БУКОЦВЕТНЫХ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 26 І 1959)

Закономерности изменения размеров элементов древесины в онтогонезе древесных растений изучены достаточно хорошо (см. напр., (¹)). Различия между древесиной ствола, откладываемой камбием молодых и взрослых растений, не ограничиваются, однако, только размерами элементов. В литературе (² 5) имеются сведения о том, что древесина, отложенная около сердцевины, более или менее значительно структурно отличается от древесины, образующейся в последующие годы. Факты усложнения структуры древесины с возрастом растений получены в основном попутно при решении других вопросов анатомии древесины, и наши представления о закономерностях становления зрелой структуры древесины крайне поверхностны. Учитывая отсутствие специальных исследований в этом направлении, мы попытались восполнить этот пробел в наших знаниях, тем более, что данные о сравнительном онтогенезе древесины корней, ствола и веток представляют определенный теоретический интерес и имеют большое значение для целей диагностики, особенно в палеоксилологии.

Изучению подлежали представители порядка Fagales sensu lato, являющиеся эдификаторами основных лесных биогеоценозов, а именно Alnus incana (L.) Moench., Betula verrucosa Ehrh., Corylus avellana L., Carpinus caucasica A. Grossh., Fagus orientalis Lipsky, Castanea sativa Mill., Quercus macranthera F. et M. Материал в основном собран в Куткашенском районе АзербССР, для сравнения подобраны растения из других флористических областей. Отбиралось по 3 дерева каждой породы. Исследовались корни, на расстоянии 100—200 см от корневой шейки; ствол в его нижней,

средней и верхней частях; ветки.

По нашим наблюдениям, древесина, откладываемая в первые годы деятельности камбия, более или менее значительно отличается по своему строению от древесины, образующейся в последующие годы. В древесине корней и стволов молодых растений всегда обнаруживается ряд черт, отсутствующих в древесине взрослых растений. При этом онтогенез древесины корня и ствола протекает неодинаково. Молодые корень и ствол несут много общих черт в строении древесины. Так, все различия между молодыми корнями и стволом дуба и каштана сводятся к отсутствию лестничных перфораций в корне, которые всегда наблюдаются в молодой древесине ствола, и значительно большему, нежели в стволе, объему древесной паренхимы в корне. У ольхи, лещины и граба различия между корнем и стволом сведены к различиям в ширине лучей: в корне лучи шире, чем в стволе. В молодой древесине бука лучи одинаково широки и в корне, и в стволе. В молодом корне бука и ольхи отмечены сетчатые перфорац , отсутствующие в древесине ствола. У березы молодые корень и ствол н в мне отличаются друг от друга.

У одних растений, как у каштана и д ба, сходство в строении корня и ствола наблюдается до 6-7 лет, у других, как, например, у ольхи, оно наблюдается лишь в первых 2-3-годичных кольцах. С возрастом различия

между корнем и стволом увеличиваются, благодаря тому, что не все признаки развиваются одинаково по мере становления зрелой структуры древесины корня и ствола.

Разновозрастный камбий древесных растений откладывает древесину разного строения, и существуют отчетливые различия между древесиной,

отложенной в молодом возрасте растения, и зрелой древесиной.

С возрастом растений изменяется строение отдельных элементов, их рас-

пределение, соотношение тканей.

Так, у растений, для зрелой древесины которых характерны сосуды с простыми перфорациями, — дуб, каштан, граб, в первых годичных кольцах обнаруживаются сосуды с лестничными перфорациями. У растений с лестничными перфорациями (береза, ольха, лещина) количество перекладин в перфорациях всегда значительно больше в молодой древесине.

Особый интерес представляют трахеидоподобные членики сосудов с простыми окаймленными перфорациями, отмеченные в молодой древесине дуба, каштана, бука и граба. Этот тип члеников сосудов, насколько нам известно,

никогда в литературе описан не был.

Межсосудистая поровость в онтогенезе древесины изменяется от лест-

ничной — через промежуточную и супротивную — до очередной.

Кольцесосудистому типу распределения сосудов в онтогенезе древесин предшествует радиальное размещение сосудов. Кольцо просветов образуется у каштана на 10—12 год жизни растения, у дуба — на 8—10 год. В древесине корней дуба кольцесосудистый тип распределения сосудов не достигается, и в зрелой древесине корня дуба отмечается лишь некоторая тенденция к кольцесосудистости. Радиальное размещение сосудов в древесине молодого корня каштана с возрастом нарушается, и древесина старого корня рассеяннососудиста.

У растений с рассеяннососудистой древесиной заметных изменений в распределении сосудов с возрастом не наблюдается. Длина цепочек сосудов

уменьшается в онтогенезе древесины как в корне, так и в стволе.

Лучи первых годичных колец корней и стволов всех исследованных видов растений — гомогенно-палисадные и резко-гетерогенные. Возрастные изменения ведут к гомогенизации их. В корнях полной гомогенизации лучей не наступает даже у тех растений, для зрелой древесины ствола которых характерны строго гомогенные лучи. Рядность лучей также изменяется с возрастом. У дуба в молодой древесине корня и ствола наблюдаются только однорядные лучи, впоследствии группирующиеся в агрегатные лучи в корне и в настоящие широкие в стволе. У каштана, наоборот, широкие лучи можно встретить лишь в первых нескольких слоях, тогда как для всех последующих колец характерны однорядные лучи. В молодой древесине граба лучи 1—2-рядные. С возрастом одна часть лучей, группируясь, дает начало агрегатным лучам, другая постепенно увеличивается в рядности до 4 клеток в ширину. У березы 1—3-рядным лучам предшествуют широкие лучи, в 10—15 клеток в ширину. У ольхи и бука характерные для их древесины лучи — агрегатные у ольхи и широкие у бука — тянутся от сердцевины, но типичное строение их также достигается не сразу.

Древесная паренхима у растений исследуемой группы не обнаруживает значительных изменений в онтогенезе, и у большинства видов характер рас-

пределения паренхимы одинаков во всех годичных кольцах.

Поры между клетками лучей, клетками паренхимы и сосудами всегда сильно вытянуты в молодой древесине, расположены в один вертикальный ряд на стенках стоячих клеток лучей и клеток паречхимы («лестничные») и разбросаны в беспорядке по стенкам квалратных и лежачих клеток лучей. Такой тип пористости на стенках клеток лучей и паренхимы сохраняется у некоторых пород во взрослой древесине корня, у других, так же как и в стволе, сменяется другим, характерным для данного вида растения.

По нашим наблюдениям, становление характерной для данного вида структуры древесины протекает неодинаково у различных растений. Как

общее правило, у растений с высокоорганизованной древесиной формирование древесины происходит медленнее, чем у растений с низкоорганизованной древесиной. Так, у дуба дефинитивная структура древесины достигается на 8—10 год и у каштана на 12—14 год жизни, в то время как у ольхи и березы 3—4-годичное кольцо уже несет все признаки зрелой древесины.

Все этапы онтогенеза древесины, характерного для данного вида, полностью выражены только в молодом растении (первые годичные кольца нижней части ствола), где древесина образуется возрастно молодой меристемой. В древесине, образованной возрастно старыми меристемами (верхняя часть ствола и ветки), отдельные стадии онтогенеза обычно выпадают, и если в первых годичных кольцах молодого растения, выросшего из семени, наблюдается ряд примитивных признаков, отсутствующих в зрелой древесине, то в 2—3-летней ветке старого дерева эти признаки уже отсутствуют. Кроме того, темп возрастных изменений в ветке значительно ускорен и 3—5-летняя ветка несет все признаки строения зрелой древесины даже у тех растений, у которых формирование древесины в молодых растениях происходит на протяжении 10—14 лет.

Эти закономерности онтогенеза древесины, выражающиеся, во-первых, в ускорении формирования зрелой древесины и, во-вторых, в изменении характера откладываемой древесины, в равной мере относятся как к стволу, так и к корню. В онтогенезе древесины корней также происходит постепенное сглаживание различий между молодой и зрелой древесиной и также ускоряется становление типичной структуры. Так, древесина главного корня дуба, в 10 см от корневой шейки, приобретает свое законченное строение к 12—14 годам, а в корне, удаленном на 100 см от шейки, уже 2—3-годичное кольцо несет все признаки, характерные для зрелой древесины этой части корня. Древесина боковых корней, значительно удаленных от оси расте-

ния, во всех годичных кольцах имеет одинаковое строение.

апикальных меристем.

Отмеченные выше структурные изменения, происходящие в онтогенезе древесины корней и ствола, позволяют думать, что меристемы (как апикальная, так и латеральная) в течение своей жизни претерпевают определенные возрастные изменения, сказывающиеся на характере отлагаемой ими ткани. Правда, прямых цитологических доказательств разн окачественности меристем мы пока не имеем. Последние работы некоторых французских анатомов (например, $\binom{6}{7}$) указывают, однако, на то, что внимательное цитологическое исследование, в частности исследование хондриссома, может дать очень многое для суждения о различиях между отдельными клетками

Возможно, конечно, рассматривать различия древесины различного возраста не как следствие каких-то различий в самом камбии, но как результат определенных (гормональных или иных) воздействий на камбиальную ткань. С этой точки зрения факторы, управляющие дифференциацией камбиальных производных, естественно, различные на последовательных этапах развития древесного растения, определяют собой развитие клеток, происшедших из разновозрастных, но, по сути дела, равнозначных меристем. Следует признать, однако, что в пользу этой точки зрения мы не имеем никаких прямых доказательств. Тот факт, что дифференциация ксилемы происходит под воздействием ауксинов в паренхимных тканях, культивируемых in vitro, был достаточно убедительно показан рядом авторов (например, (8)).

Однако то, что кубик агар-агара с ауксином индуцирует в массе паренхимных тканей каллюса, культивируемого in vitro, образование сосудов, вовсе не свидетельствует о том, что на одной стадии развития растений в точках роста образуются одни ауксины, дифференцирующие, например, сосуды с лестничными перфорациями, а на другой — другие, образующие сосуды с простыми перфорациями. Некоторый свет на этот вопрос могли бы пролить исследования культур камбиальной ткани in vitro,

проводившиеся в последние годы Жакио (9). Анатомические данные в этих исследованиях, однако, пока что освещаются настолько скудно, что интерпретация их в этом плане оказывается невозможной.

Институт леса Академии наук СССР Поступило 24 I 1959

цитированная литература

¹ J. Spurr, M. Hyvärinen, Bot. Rev., **20**, 9 (1954). ² C. Houlbert, Rev. Gen. Bot., 11, 406 (1899). ³ J. Saint-Lourent, Bull. Stat. forest. Nord d'Afrique, 2, 1 (1932). ⁴ A. A. Яценко-Хмелевский, Тр. Бот. инст. АН АрмССР, 5, 5 (1948). ⁵ В. Е. Вихров, Строение и физико-механические свойства древесины дуба в связи с условиями произрастания, Изд. АН СССР, 1954. ⁶R. В uvat, Ann. Sci. Nat. Bot., 13 (1952). ⁷ A. Guerindon, C. R., **240**, 5 (1955). ⁸ R. Wetmore, S. Sorokin, J. Arnold Arboretum, **36**, 305 (1955). ⁹ C. Jacqueot, C. R., **240**, 5 (1955).

Доклады Академии наук СССР 1959. том 127, № 1

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. Н. ПОЛУНИНА и А. И. СВЕШНИКОВ

МИКРОКИНОСЪЕМКА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПЫЛЬЦЫ И ПЫЛЬЦЕВЫХ ТРУВОК НЕКОТОРЫХ АМАРИЛЛИСОВЫХ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 21 І 1959)

В лаборатории физиологии развития растений Главного ботанического сада АН СССР при изучении пыльцы и пыльцевых трубок, наряду с другими методами исследования, применяется метод микрокиносъемки с цейтраферной установкой. Работа проводится под руководством проф. В. А. Поддубной-Арнольди и осуществляется совместно с кинолабораторией студии

Моснаучфильм.

Микрокиносъемка является новым и чрезвычайно важным методом исследования течения процессов жизнедеятельности на живом материале. Этот метод дает иногда весьма убедительное решение некоторых спорных вопросов биологии. Так, в литературе уже давно ведется спор о характере движения мужских половых клеток высших растений. Одни исследователи считают, что спермии передвигаются пассивно с током плазмы (1-3), другие же предполагают, что генеративная клетка и спермии способны к самостоятельному движению (4-8). Метод цейтраферной микрокиносъемки пыльцы и пыльцевых трубок в живом состоянии помогает окончательно решить этот спорный вопрос.

В качестве материала мы выбрали пыльцу гибридной формы Amaryllis*, Clivia miniata Regel и Crinum abyssinicum Hochst. У этих растений прозрачность плазмы и оболочек пыльцы и пыльцевых трубок, наряду с желтозеленой окраской плазмы генеративной клетки и спермиев от наличия в ней окрашенных пластид, обеспечивает хорошую видимость при микро-

киносъемке.

Пыльца проращивалась на искусственной питательной среде, состоящей из 1% агар-агара в 10—20% растворе сахарозы при температуре 25°. Пыльцевые зерна высеивались на предметные стекла, куда предварительно наливался слой питательной среды, и накрывались покровным стеклом. Для лучшего доступа воздуха к прорастающим пыльцевым зернам и трубкам, в питательной среде вырезались бритвой желобки. Чтобы избежать высыхания питательной среды, покровные стекла запаивались кругом парафином, за исключением небольшого отверстия, через которое проходил воздух по желобкам к пыльце и пыльцевым трубкам. Изготовленные таким образом препараты с пыльцой помещались под объектив микроскопа и через определенный промежуток времени снимались на кинопленку. Лучшие результаты были получены при съемке с ускорением в 24—120 раз, т. е. 1—5 кадров в секунду.

При просмотре кинофильма на экране за какие-нибудь 15-20 мин. перед глазами проходит весь процесс, начиная с прорастания пыльцевого зерна до деления генеративной клетки и образования спермиев, который

на искусственной среде совершается в течение 18-24 час.

В набухших пыльцевых зернах еще задолго до их прорастания активно передвигается не только плазма пыльцевого зерна, но и генеративная

^{*}Гибриды Amaryllis выведены В. Н. Шмыгун.

клетка и вегетативное ядро. Здесь особенно интересно поведение вегетативного ядра, которое почти все время находится в непосредственной близости с генеративной клеткой и вместе с ней совершает резкие колебательные и вращательные движения.

Через 1—3 часа пыльцевые зерна начинают прорастать, причем как в начале прорастания, так и при последующем росте пыльцевой трубки

ясно видно, что она растет в длину только своим кончиком.

При прорастании часть содержимого пыльцевого зерна переходит в пыльцевую трубку. Однако между пыльцевой трубкой и пыльцевым зерном все время происходит обмен, осуществляющийся путем струйчатого движения плазмы. Генеративная клетка не сразу после прорастания пыльцы входит в пыльцевую трубку; неоднократно подходя к поре пыльцевой трубки, она снова отходит. Наконец, через 3—5 час, после посева пыльцы, когда уже значительная часть содержимого пыльцевого зерна переходит в пыльцевую трубку, туда же входит и генеративная клетка (рис. 1). Как правило, вегетативное ядро разрушается еще в пыльцевом зерне и в пыльцевую трубку не входит.

Плазма пыльцевой трубки перемещается сравнительно быстро, причем ее струйчатое движение совершается в основном по двум направлениям: с одной стороны — от пыльцевого зерна к кончику пыльцевой трубки, а с другой — от кончика пыльцевой трубки по направлению к пыльцевому

зерну. Часто наблюдаются и встречные токи.

Генеративная клетка движется значительно медленнее плазмы пыльцевой трубки, даже если она передвигается в одном направлении с током плазмы. Генеративная клетка может двигаться и против потока плазмы пыльцевой трубки, который идет от кончика трубки к пыльцевому зерну-Чаще генеративная клетка оказывается между встречными потоками плазмы, идущими в разных направлениях, причем независимо от направления и скорости перемещения плазмы пыльцевой трубки она не врашлется вокруг своей оси, а сохраняет свое направленное поступательное движение.

Во время передвижения вдоль пыльцевой трубки генеративная клетка несколько изменяет свою форму: то один, то другой из ее кончиков становится более узким и заостренным или более коротким и округлым (рис. 1 и 2). Но, независимо от своей формы, генеративная клетка движется вперед только одним кончиком и не теряет своей направленности и ориентировки.

На своем пути генеративная клетка иногда встречает ряд препятствий, которые она почти всегда активно преодолевает. Так, например, встречные токи плазмы в пыльцевой трубке бывают настолько сильными, что они мешают направленному движению генеративной клетки, которая в таких слу-

чаях приостанавливается, но затем снова продолжает свой путь.

Диаметр пыльцевой трубки не везде одинаков. В некоторых местах пыльцевая трубка бывает настолько узкой, что генеративная клетка как бы с усилием протискивается сквозь небольшое отверстие. Иногда полость трубки бывает настолько суженной, что генеративная клетка несколько раз отходит назад, поворачивается вокруг своей оси, делает несколько быстрых колебательных движений, сопровождающихся незначительным изменением ее формы, а затем снова и снова подходит к узкому месту, пока,

наконец, не преодолеет это препятствие.

При подготовке к делению и в период самого деления (через 18—24 часа) генеративная клетка начинает постепенно замедлять свое движение, а затем и совсем останавливается (ср. рис. 2 и 3), в то время как плазма пыльцевой трубки продолжает передвигаться с прежней скоростью. Внутри ядра генеративной клетки начинается энергичное перемещение, как бы медленное «кипение» содержимого. Затем в ядре обособляются хромосомы, которые расходятся по сторонам генеративной клетки, образуя два ядра спермиев (рис. 3).

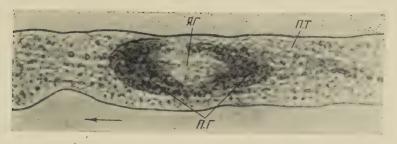


Рис. 1. Кадр, показывающий пыльцевую трубку гибридной формы Amaryllis с генеративной клеткой вскоре после ее выхода из пыльцевого зерна. Стрелка направлена к кончику пыльцевой трубки. n.m— пыльцевая трубка, s.e— ядро генеративной клетки, s.e— плазма генеративной клетки с пластидами

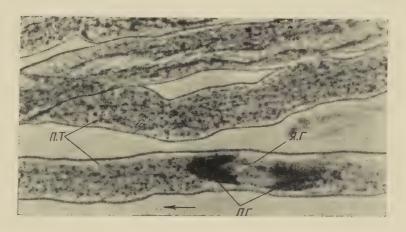


Рис. 2. Кадр с 4 пыльцевыми трубками Crinum abyssinicum. В нижней пыльцевой трубке видна генеративная клетка перед наступающим делением. Обозначения те же, что на рис. 1

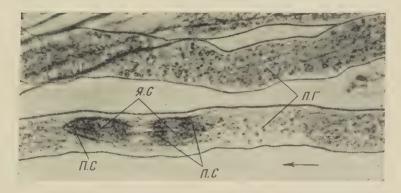


Рис. 3. Пыльцевые трубки Crinum abyssinicum, показанные на рис. 2, после деления генеративной клетки. Сравнение с рис. 2 показывает, какое небольшое расстояние прошла генеративная клетка от начала деления до образования спермиев. s.c— ядро спермия, n.c— плазма спермия с пластидами. Остальные обозначения те же, что на рис. 1



Во время деления, пока ядра спермиев находятся в общей цитоплазме генеративной клетки, происходит перемещение желто-зеленых пластид, которые примерно поровну распределяются вокруг каждого ядра спермиев

(рис. 3).

Теперь генеративная клетка постепенно возобновляет свое поступательное движение, к моменту же появления перегородки в плазме генеративной клетки между ядрами спермиев движение ее ускоряется. После того как спермии полностью обособляются и становятся самостоятельными клетками, они передвигаются вдоль пыльцевой трубки с еще большей скоростью. Сразу после деления генеративной клетки спермии находятся почти рядом друг с другом, но постепенно расстояние между ними увеличивается.

Спермии сохраняют такую же направленность движения, как и у генеративной клетки: каждый из двух спермиев одной пыльцевой трубки движется вперед только одним кончиком. Кроме того, спермий, образованный из той части генеративной клетки, которая была обращена к кончику пыльцевой трубки, в своем поступательном движении находится впереди втогого,

идущего на некотором расстоянии от первого.

Таким образом, метод цейтраферной микрокиносъемки наглядно показывает, что генеративная клетка и спермии перемещаются не нассивно с током плазмы, а двигаются направленно, самостоятельно, активно, иногда с трудом преодолевая такие препятствия, как сильный встречный поток плазмы или сужение диаметра пыльцевой трубки. Замедление и даже остановка движения генеративной клетки в период деления — в то время, когда плазма пыльцевой трубки продолжает передвигаться с прежней скоростью, — также является наглядным доказательством самостоятельной активности генеративной клетки.

Главный ботанический сад Академии наук СССР Поступило 2 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Strasburger, Ueber Befruchtung und Zelltheilung, Jena, 1878. ² E. Strasburger, Neue Untersuchungen über den Befruchtungsvorgang bei den Phanerogamen als Grundlage für eine Theorie der Zeugung, Jena. 1884. ⁸ E. Strasburger, Bot. Ztg, 58, Abt. № 19/20, 293 (1900). ⁴ С. Г. Навашин, Избр. тр., 1, Изд. АН СССР, 1951. ⁵ С. Г. Навашин, Юбилейный сборник, посвященный И. П. Бородину, Л., 1927. ⁶ К. Ю. Кострюкова, М. В. Чернояров, Сборн. памяти А. В. Фомина, Киев, 1938. ⁷ К. Ю. Кострюкова, ДАН, 22, 7 (1999). ⁸ К. Ю. Кострюкова, Г. К. Бенецкая, Изв. АН АрмССР, 11, № 9 (1958).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

П. А. ГЕНКЕЛЬ и Г. М. ЖИВУХИНА

ПРОЦЕСС ОБОСОБЛЕНИЯ ПРОТОПЛАЗМЫ КАК ВТОРАЯ ФАЗА ЗАКАЛИВАНИЯ ОЗИМЫХ ПШЕНИЦ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 2 II 1959)

Устойчивые к морозу растения обладают длительным и глубоким покоем. Ранее $(^{1-3})$ было установлено, что устойчивость тканей покоящихся растений определяется в основном особенностями состояния протоплазмы в период покоя. Состояние покоя характеризуется отсутствием ростовых процессов, снижением интенсивности обмена и явлением обособления протоплазмы.

У озимых пшениц замедление ростовых процессов в осенний период и их полная приостановка при небольших отрицательных температурах наблюдались многими исследователями ($^{4-8}$). Установлено, что в период покоя содержание ростовых веществ в растениях заметно снижается

(9,10,11,12).

Ряд работ, констатирующих обособление протоплазмы в клетках озимых культур, появилось в последние годы (13-17), после выхода в свет работы Генкеля и Окниной (2). Установлено, что в состоянии покоя и у закаленных к морозу растений протоплазма отличается повышенной вязкостью и низкой проницаемостью $(^{18}, ^{19})$. Озимая пшеница в зимний период характеризуется крайне незначительной интенсивностью физиологических процессов (20,21). Состояние покоя у озимых малоустойчиво. Достаточно перенести озимую пшеницу зимой на несколько дней в теплое помещение, и она, в отличие от древесных, быстро возобновляет ростовые процессы. Причина быстрого выхода озимых из состояния покоя заключается (3) в отсутствии глубокого превращения запасных защитных веществ в клетках этих растений, и накопления жиров, обеспечивающих устойчивое состояние покоя. Переход растений в состояние покоя происходит под влиянием осенних условий температуры и освещения. В этих же условиях проходит закаливание растений к низким температурам. Таким образом, закаливание и переход к покою охватывают один и тот же период в жизни растений и отражают одни и те же процессы, в ходе которых растительные организмы приобретают свойство морозоустойчивости. Закаливание растений осуществляется двумя этапами: 1) этап накопления углеводов и 2) этап изменения физико-химических свойств протоплаз-

В настоящей работе проводилось цитофизиологическое изучение состояния озимой пшеницы в осенне-зимний период. Наши наблюдения подтвердили факт обособления протоплазмы от клеточных оболочек в позднеосенний и зимний период. Было обнаружено, что в разных органах озимой пшеницы степень покоя неодинакова. Листьям озимых свойственен незначительный покой. Только в некоторых клетках эпидермиса наблюдалось частичное обособление протоплазмы, в течение осени и зимы преобладал вогнутый плазмолиз. В конце декабря — в январе в листьях появилось много поврежденных и мертвых клеток. Наиболее полный (по числу клеток с обособление протоплазмой) и устойчивый (по срокам сохранения обособления протоплазмы) покой наблюдался в клетках

конуса нарастания и узла кущения. При отрастании озимой пшеницы в январе обособление протоплазмы в клетках узла кущения исчезало на 8—10 сутки, что соответствует данным Ф. М. Куперман (22), согласно которым новые побеги и корни из узлов кущения начинают появляться только на 15 сутки, после создания необходимых для роста условий температуры, влажности и освещения. К моменту появления обособления протоплазмы, что определялось визуально, по форме плазмолиза и состоянию плазмодесм, в клетках узла кущения и конуса нарастания содержалось большое количество растворимых углеводов (реакция с а-нафтолом) и полностью отсутствовал крахмал (реакция с' раствором Люголя). Осенью 1957 г. определение растворимых углеводов было проведено с помощью круговых хроматограмм (23). Х роматографические анализы показали, что в клетках узла кущения содержится глюкоза, фруктоза и какие-то малоподвижные олигосахариды, проявляющисся реактивом МС в местах нанесения вытяжек. Параллельно определению сахаров были проведены

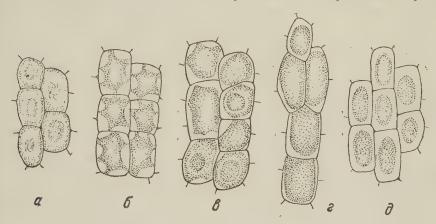


Рис. 1. Клетки конуса нарастания. Пшеница сорта Московская 2411. Фиксация по Гелли. a-22 X, обособление протоплазмы отсутствует; b-22 X, вогнутый плазмолиз в молярном растворе сахарозы; b-1 XI, вогнуто-округленный плазмолиз в молярном растворе сахарозы; b-1 XI, обособление протоплазмы в дистиллированной воде; b-1 XI, выпуклый плазмолиз в молярном растворе сахарозы

микроскопические наблюдения за содержанием крахмала в клетках узла кущения. Динамика превращения углеводов осенью 1957 г. дала следующую картину. В октябре содержание глюкозы и фруктозы было очень небольшим (если оценивать сравнительно с метчиками по пятибалльной системе, то оно равнялось примерно 2 баллам). Одновременно было обнаружено значительное количество крахмала в клетках коровой и сердцевинной паренхимы узла кущения. Резкое возрастание количества сахаров в тканях узла кущения наблюдалось с 10 до 13 Х І, когда температура воздуха упала до 3—2°. Очевидно, растения озимой пшеницы проходили в эти дни І фазу закаливания. В дальнейшем содержание фруктозы и глюкозы оставалось постоянным. Олигосахариды на протяжении осенних и зимних месяцев неизменно имелись в большом количестве. В первую половину ноября в клетках узла кущения, наряду с повышением содержания сахаров, отмечалось полное исчезновение крахмала. Быстрое, резкое увеличение содержания растворимых углеводов объясняется, по-видимому, не только значительной интенсивностью фотосинтеза при замедленных ростовых процессах, но и переходом в этот период содержавшегося в клетках узла кущения крахмала в сахар. При сравнении полученных результатов по динамике накопления сахаров и данных по срокам обособления протоплазмы обнаруживается вполне определенная последовательность этих процессов: обособление протоплазмы в клетках узла кущения озимых пшениц началось после интенсивного накопления углеводов, т. е. после окончания I фазы закаливания. Накопление сахаров отмечалось с 10 по 13 XI, а процесс обособления протоплазмы проходил с 16 по 26 XI. Указанная последовательность наблюдалась у ряда сортов (табл. 1).

При переходе растений в зимний покой начало процесса обособления протоплазмы во многом определяется температурными условиями окружающей среды. Осенью 1956 г. в октябре метеорологические условия были благоприятны для вегетации — стояла теплая солнечная погода. Микроскопи-

Таблица 1 Сроки накопления сахаров и обособления

Сроки накопления сахаров и обособления протоплазмы в клетках узла кущения озимых пшениц

Дата	Среднесуточ- ная темпера- тура в °С	Сорт	Колич. саха ров в баллах Сорт глю- коза тоза		роцент кле- ок с обо- обл. прото-
	D'H T		Noou		# 5 0 H
					1
1957r.		4			
20X	+15	Безенчукская	2	2	0
	+15	Гостианум 237	1	2	0
1 XI	+11	Безенчукская	2	2	0
	+11	Гостианум 237	2+	2 2 2 2+	0
1-9XI	+ 7	Пшенично-пырей-			
	1	ный гибрид 186	2	2	0
13 XI	+ 3	Безенчукская	2555555	25555555	Ö
	+ 3	Гостианум 237	5	5	Õ
16 XI	_ 2	Безенчукская	5	5	24
30 111	$-\frac{7}{2}$	Гостианум 237	5	5	$\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{4}$
20 X I	6	Безенчукская	5	5	60
26 X I	8	Безенчукская	6	5	90
20 // 1	8	Гостианум 237	6 5	5	40
30 X.I	0	Безенчукская	U	U	40
90 VI	15		5	5	00
		П-Ж	5 5	5	90
l	15	Гостианум 237	9	9	60

ческие исследования, проведенные на ряде сортов озимой пшеницы (Московская 2411, Пшенично-пырейный гибрид 599, Петровская 7, Гостианум 237, Дмитровская, Альборубрум и Лютесценс 329), 22, 25 и 28 X показали отсутствие обособления протоплазмы в клетках узла кущения и конуса нарастания 1a), форма плазмолиза была вогнутая (рис. 1*6*). 29 X температура внезапно и резко упала до -5°, наступило устойчивое длительное похолодание. 1 Х І было отмечено появление обособления протоплазмы в отдельных клетках конуса нарастания и узла кущения у сортов Пшенично-пырейный гибрид 599 и Московская 2411, плазмолиз В ряде клеток

имел вогнуто-округленную форму (рис. 1 в). 5 Х І количество клеток с обособившейся протоплазмой значительно увеличилось, преобладал выпуклый и вогнуто-округленный плазмолиз. 10 XI у всех сортов в клетках узла кущения и конуса нарастания визуально наблюдалось обособление протоплазмы (рис. 1г), форма плазмолиза — выпуклая (рис. 1д). Осенью 1957 г. обособление протоплазмы в клетках озимых пшениц впервые было отмечено 16 X I. 20 X I у сортов Пензенская и Безенчукская в клетках узла кущения преобладала выпуклая форма плазмолиза, у большинства клеток протоплазма была обособлена от клеточных стенок. К 26 Х І процесс обособления протоплазмы у этих сортов почти полностью завершился. Сопоставление результатов наблюдений по двум годам показало, что переход озимых в состояние покоя происходит не в одни и теже сроки. Осенью 1956 г. процесс обособления протоплазмы закончился к 10 ХІ, а осенью 1957 г. обособление протоплазмы в клетках узла кущения и конуса нарастания только начало появляться 16 XI и окончилось к 26 XI. Эта разница в прохождении процессов подготовления растений к перезимовке, несомненно, обусловлена влиянием температурных условий. Осенью 1956 г. значительное устойчивое похолодание началось в последних числах октября. Осенью же 1957 г. положительные температуры сохранялись до 14 ХІ, а устойчивое понижение температуры до уровня от -5 до -12° отмечено лишь с 24 X I. Теплая погода в первой половине ноября, отсутствие отрицательных температур вызвали задержку процесса обособления протоплазмы. Таким образом, обособление протоплазмы в клетках озимых пшениц проходит при вполне определенных температурных условиях, а именно при небольших

отрицательных температурах, от -5 до -8° .

Проведенные нами наблюдения показывают, что, во-первых, обособление протоплазмы от клеточных стенок начинается после завершения I фазы закаливания, после накопления в клетках растворимых углеводов, и что, во-вторых, обособление протоплазмы проходит при небольших отрицательных температурах. Иными словами, условия прохождения процесса обособления протоплазмы в клетках озимых пшениц являются теми условиями, при которых осуществляется II фаза закаливания озимых, связанная с физико-химическими изменениями протоплазмы. Очевидно, что обособление протоплазмы происходит именно на II фазе закаливания и представляет собой завершающий этап формирования свойства морозоустойчивости озимых в осенних условиях.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева Академии наук СССР Поступило 2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 П. А. Генкель, Вестн. АН СССР, 8 (1948). 2 П. А. Генкель, Е. З. Окни на, Тр. Инст. физиол. растений, 6, в. 1 (1948). 3 П. А. Генкель, Е. З. Окни на, Дмагностика морозоустойчивости растений по глубине покоя их тканей и клеток, (Методические указания), Изд. АН СССР, 1952. 4 А. И. Стебут, Вестн. сельск. хоз., № 6 (1916). 5 И. И. Туманов, Физиологические основы зимостойкости культурных растений, 1940. 6 И. И. Туманов, Основные достижения советской науки в изучении морозоустойчивости растений. Тимирязевское чтение, 11, 1951. 7 И. М. Васильев, Зимовка растений, Изд. АН СССР, 1956. 8 В. Г. Гриф, ДАН, 108, № 4 (1956). 9 Л. М. Ярковая, ДАН, 23, № 1 (1939). 10 Г. Х. Молотковский, ДАН, 68, № 2 (1949). 11 И. И. Туманов, Т. И. Трунова, Журнфизиол. растений, 5, в. 2 (1958). 12 И. А. Тарчевский, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 115, кн. 7 (1955). 13 Т. С. Сулакадзе, Тр. Тбилисского ботинст., 13 (1949). 14 В. Г. Гриф, Уч. зап. ЛГУ, № 165, сер. биол. в. 33 (1953). 15 Х. Кирилей, Биол. журн. АН Румынской Нар. Респ., 3 (1954). 16 П. Т. Коломиец, Журн. физиол. растений. 2, в. 2 (1955). 17 Т. Ф. Лупарёва, Журн. физиол. растений. 2, в. 2 (1955). 17 Т. Ф. Лупарёва, Журн. физиол. растений. 2, в. 2 (1955). 17 Т. Ф. Лупарёва, Журн. физиол. растений. 1, № 2 (1937). 19 Т. С. Сулакадзе, Я. Е. Элленгорн, Сообщ. АН ГрузССР, 6, № 10 (1945). 20 Л. И. Говоров, Тр. по прикл. бот., ген. и сел., 13, № 1 (1923). 21 R. Nеwton, I. А. Апфегson, Canad. J. Res., 5, № 3, 337 (1931). 22 Ф. М. Куперман, Биологические основы культуры пшеницы, 1, 1950. 23 А. Н. Бояркин, Журн. физиол. раст., 2, в. 3 (1955).

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 127, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. М. ОВЕСНОВ и А. А. ЩЕКИНА

о влиянии подземных частей пырея и осота НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН ЛУГОВЫХ ТРАВ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 26 І 1959)

Для получения высокого урожая многолетних кормовых трав необходима чистая от сорняков почва. На сильно засоренном поле, как правило, травы не удаются. В литературе этот факт объясняется медленным ростом многолетних трав, не способных успешно бороться за пищу, влагу и свет с быстро растущими сорняками. Однако, как показывают исследования, угнетающее действие сорных растений на луговые травы обусловливается не только перехватыванием воды, света и элементов минерального питания, но и созданием других неблагоприятных факторов среды для возделываемых растений.

Изучая посевные качества семян дикорастущих кормовых трав, мы обратили внимание на тот факт, что при посеве на сильно засоренных участках они дают слабые, изреженные всходы, хотя в этот период в почве вполне достаточно влаги и борьба за пищу не может быть острой, так как сорняки и культура только еще появляются на поверхности почвы и затенения одних растений другими нет. Мы предположили, что обнаруженное явление связано с выделением в почву подземными частями сорняков веществ, тормозящих прорастание семян и рост их проростков.

Влияние различных выделений растений на их взаимоотношения при совместном произрастании отмечалось в литературе давно, но привлекло к себе должное внимание лишь в последние годы $(^{\hat{3}}, ^{5}, ^{6})$. Угнетающее действие корневых выделений сорняков, и особенно пырея, на древесные растения показано рядом исследователей (1,2,4), с кормовыми же травами работы

в этом направлении не проводились.

Мы в течение трех лет изучали влияние корневищ Agropyrum repens и корней Cirsium arvense и Sonchus arvensis на прорастание семян злаковых и бобовых трав.

Опыты проводились в лабораторных условиях путем проращивания семян в чашках I leтри (при комнатной температуре) в следующих вариантах:

Контроль — проращивание семян на фильтровальной бумаге, смоченной водой.

Вариант I. Проращивание с корневищами пырея или с корнями бодяка и осота — на влажный фильтр закладывалось по 5 отрезков корней, — длиной в поперечник чашки, между которыми помещались семена.

Вариант II. Проращивание на ложе, смоченном водной вытяжкой

из корней и корневищ — 100 г на 500 г воды.

Вариант III. Проращивание на крошке из корней и корневищ мелко изрезанные подземные части раздавливались, затем накладывались на дно чашки слоем в 0,5 см, смачивались водой и покрывались фильтром, на который помещались семена.

Из табл. 1 видно, что выделения корневищ пырея и корней бодяка и осота, особенно при высокой концентрации, сильно снижают процент проросших семян. Степень влияния на разные виды неодинакова. Наибольшее

Влияние корневищ Agropyrum repens и корней Cirsium arvense и Sonchus arvensis на прорастание семян луговых трав (количество проросших семян в процентах к контролю)

	Agropyrum repens			Cirsium arvense			Sonchus arvensis		
Растение	вар.	вар. II	вар. III	вар.	вар. II	вар. III	вар.	вар. II	вар. III
Мятлик луговой	75	54	8	85	100	4	61	94	4
Овсяница луговая	96	61	61	91	94	78	93	100	10
Тимофеевка луговая	-100	56	60	-93	97	64	95	94	15
Овсяница красная	102	80	71	101	100	54	92	97	26
Лисохвост луговой	96	56	7	91		51	98	48	60
Бекмания обыкновенная	<u> </u>	-		50	80	24	_	_	
Рэгнерия волокнистая	153	106	35	110	120	78	88	94	94
Пырей ползучий	105	119	15	88	84	35	92	130	71
Клевер красный	101		95	94	97	77	97	93	93
Люцерна синегибридная	97		96	92	97	93	87	93	93
Донник белый	96	-	94	100	96	91	100	93	97

снижение всхожести получено у семян мятлика, лисохвоста, бекмании и овсяницы луговой. У тимофеевки, овсяницы красной, рэгнерии волокнистой и пырея ползучего всхожесть семян резко падает только при высокой концентрации корневых выделений, при слабой же наблюдается небольшое снижение всхожести или даже некоторое повышение процента всхожих семян (рэгнерия, пырей). Всхожесть семян бобовых во всех вариантах снижается слабо, в пределах 3—13%.

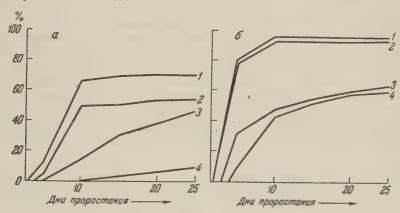


Рис. 1. Прорастание семян мятлика лугового (a) и овсяницы луговой (б): 1 — контроль, 2 — с корневищами пырея, 3 — на водной вытяжке из корневищ пырея, 4 — на крошке из корневищ пырея

Помимо снижения всхожести, падает энергия и удлиняется период прорастания семян (рис. 1). Так, у мятлика лугового за 10 суток проросло: в контроле 66%, с корневищами 49%, на водной вытяжке 14% и на крошке 1% семян. У овсяницы луговой за 7 суток: контроль 87%, с корневищами 83%, на водной вытяжке 38% и на крошке 22%. Аналогичная картина наблюдалась при прорастании семян других видов, за исключением рэгнерии, пырея и бобовых, у которых энергия прорастания падала в очень незначительной степени.

Выделения корневищ пырея оказывают сильное влияние на рост проростков (табл. 2). Проростки всех злаков угнетаются в сильной степени, причем тем больше, чем выше концентрация выделений корневищ в опыте. При

проращивании на водной вытяжке стебель проростков у разных видов оказался в 2—5, корень в 3—25 раз короче, чем в контроле; при проращивании с корневищами у большинства злаков стебель и корень оказались меньше контроля на 5—25%, а у рэгнерии и пырея даже превысили контрольные. Рост корней проростков злаков тормозится сильнее, чем стеблей. Проростки

Таблица 2

Влияние корневищ Agropyrum repens на рост проростков луговых трав (длина проростков в процентах к контролю на 5 сутки у бобовых и на 10 сутки у злаков)

	Вариант						
Растения	I		II		III		
	стебель	корень	стебель	корень	стебель	корень	
Мятлик луговой Овсяница луговая Тимофеевка луговая Овсяница красная Лигохвост луговой Рэгнерия волокнистая Пырей ползучий Клевер красный Люцерна синегибридная Донник белый	100 89 75 94 87 102 93 114 117 107	82 98 94 96 75 92 109 160 109 139	39 31 73 53 60 19 41 —	9 7 24 4 11 30 14 —	39 24 61 63 10 0 23 52 89 70	15 7 41 33 7 0 7 60 87 97	

бобовых трав при слабых концентрациях корневых выделений растут быстрее, чем в контроле, при сильных — отстают от контроля на 10-40%.

Аналогичное угнетающее действие на рост проростков, но в более слабой

форме, чем корневища пырея, оказывали корни бодяка и осота.

Таким образом, опыты показали, что подземные части пырея ползучего, бодяка и осота полевого обладают специфическими веществами, которые в сильной степени снижают всхожесть и энергию прорастания семян луговых злаков, удлиняют период прорастания их и угнетают рост проростков. Надо полагать поэтому, что при высокой насыщенности пахотного горизонта почвы коревищами пырея и корнями бодяка и осота создается неблагоприятная среда для появления дружных всходов луговых трав. Вот почему многолетние, особенно злаковые травы не дают на засоренных участках хорошего урожая даже в том случае, если почва имеет достаточный запас влаги и питательных веществ.

Естественно-научный институт при Пермском государственном университете им, А. М. Горького

Поступило 10 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 Л. И. Вигоров, Овлиянии корневых выделений травянистых растений на сеянцы древесных растений, М., 1950. ² Т. И. Голомедова, Агробиология, № 2 (1954). ³ Г. Грюммер, Взаимное влияние высших растений — аллелопатия, М., 1957. ⁴ С. С. Рубин, Н. Е. Попова, А. Ф. Данилевский, Н. К. Корзунецкая, Лесное хозяйство, № 1 (1952). ⁵ В. Н. Сукачев, Бот. журн., № 4 (1956). ⁶ С. И. Чернобривенко, Биологическая роль растительных выделений и межвидовые взаимоотношения в смещанных посевах, М., 1956.

Доклады Академии наук СССР 1959. Том 127, № 1

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

О. П. КУЛАКОВСКАЯ

СТАДИИ РАЗВИТИЯ ЦЕСТОДЫ BATHYBOTHRIUM RECTANGULUM В ОРГАНИЗМЕ УСАЧА В РАЗНЫЕ СЕЗОНЫ ГОДА

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 13 Х 1958)

Bathybothrium rectangulum — специфичный паразит кишечника усача обыкновенного (Barbus barbus L.) и усача балканского (Barbus meridionalis petenyi Heck.). Это крупные цестоды из отряда Pseudophyllidea.

По литературным данным (⁵), паразит распространен в реках Западной Европы. В СССР встречается в усачах некоторых рек западных областей

Украины: в горных участках бассейна Днестра, в Пруте, а также в водоемах Закарпатья, входящих в состав бассейна Дуная. Восточнее Днестра В. rectangulum неизвестен.

В ихтиопаразитологической литературе ($^{1-4}$, 6) описана лишь систематика и анатомия паразита; биология его еще почти не изучена. Неизвестен также цикл развития этой цестолы.

В настоящей работе освещаются отдельные стадии развития В. rectangulum в организме рыбы в зависимости от сезона года. Разные стадии развития паразита очень различны по внешнему виду и по внутреннему строению. Фурман (2), исследуя две различные стадии, вначале ошибочно думал, что имеет дело с разными видами.

Заражение усачей В. rectangulum начинается в конце июня — июле. Уже во второй половине июня в среднем течении Днестра, где хорошо прогревается вода, в кишечнике усачей встречаются личиночные стадии —сколексы паразитов (рис. 1). Размеры их: длина 1—1,5 мм, ширина около 1 мм. В участках реки, расположенных выше в горах, где температура воды ниже, мы находили личинок на



стадии сколекса в конце июля (р. Стрый), а в Закарпатье (р. Тисса) — 7 августа. В процессе развития паразита от заднего конца сколекса постепенно начинает нарастать стробила и в конце августа и в сентябре встречаются формы длиной до 1 см. На сколексе имеются две ботрии на всю его длину. Сбоку голова имеет стреловидную форму (рис. 2a). Само тело червя на этой стадии значительно уже головы.

На протяжении осени и зимы паразит растет в кишечнике хозяина и к концу февраля — в марте уже встречаются черви длиной 4,5-5 см и больше. Ширина стробилы их 1-1,2 мм. На этой стадии развития происходит закладка половых комплексов (рис. 2a), соответствующих будущим сегментам. Нарастание члеников происходит от сколекса: возле головки мы видим членики еще молодые, а по мере удаления члеников от сколекса они постепенно созревают. В члениках, близких к сколексу, начинается развитие семенников и циррусной сумки. Позднее, когда членики отодвигаются к заднему концу стробилы, в центральной части каждого членика закладываются женские половые органы. Одновременно развиваются выводные протоки половых органов (рис. 26). Расположены они маргинально

и открываются нерегулярно справа и слева, несколько спереди от середины края членика. Семенники окружают женские половые органы. В этот же период развиваются желточники, лежащие (в противоположность тому, что имеет место у других ботриоцефалид) полностью в сердцевинной паренхиме и имеющие форму узкой ленты с обеих сторон стробилы. Сегментация стробилы на этой стадии еще не ярко выражена. Последующее половое созревание происходит на протяжении марта, апреля и мая. Половозрелых червей нам удалось обнаружить только четыре раза: 27 V в среднем течении Днестра, в районе г. Ходорова, 26 VI в горном участке р. Прут, около

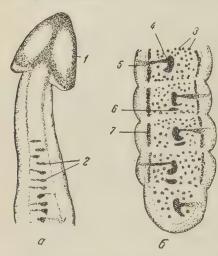


Рис. 2. В. rectangulum с зачатками половых органов: a — передний конец, 6 — задний конец. Март. 1 — сколекс с ботриями, 2 — зачатки половых комплексов, 3 — семенники, 4 — циррусная сумка, 5 — половые выводные протоки, 6 — яичник, 7 — желточники.

Яремче (9 VII в этом же участке встречались уже личинки нового заражения), 12 и 15 VII в горном участке р. Стрый. Как видно, в июне — июле половозрелые формы В. rectangulum попадались лишь в горных участках, где, как уже говорилось, в связи с низкой температурой воды развитие паразитов несколько запаздывает.

Половозрелые стробилы паразитов резко отличаются от молодых форм. У паразита, обнаруженного в мае, наблюдается следующее строение (рис. 3). Членики отделены друг от друга узкой паренхимной зоной, в которой отсутствуют какие-либо органы. Если на прежней стадии членики были короткие и широкие, то на стадии половой зрелости они имеют почти квадратную форму. Желточные фолликулы достигают полного развития. В задней части проглотиды виден яичник, имеющий форму, приближающуюся к бобовидной. Семенники остаются заметными только в передней части проглотиды, т. е. они уже начи-

нают редуцироваться. Половые вывод-

ные протоки очень слабо заметны. Матка постепенно разрастается и в последних члениках наполняется яйцами. Яйца на этой стадии еще незрелые. Они несколько меньше по размерам, и в них еще не видно за-

родышевых крючочков.

В усачах, вскрытых 26 VI из р. Прут, а также 12 и 15 VII из р. Стрый, обнаружены ленточники на еще более поздней стадии развития. В их члениках видна только разросшаяся розетковидная матка, выполняющая всю сердцевинную паренхиму проглотиды (рис. 4). Все остальные органы к этому времени дегенерируют. Матка имеет хорошо заметное круглое отверстие на дорсальной стороне (рис. 4), которое развивается довольно поздно. В некоторых члениках матка сплошь заполнена зрелыми яйцами, в последних члениках стробилы она уже пустая. Нарастания новых члеников от сколекса и закладки половых органов в это время уже не происходит.

Некоторое удлинение стробилы наблюдается за счет разрастания члеников в длину. Молодые членики, расположенные возле головы, не успевают достичь половой зрелости до выхода паразита из кишечника рыбы. Ближайшие членики, в матке которых отмечены яйца, находятся на расстоянии 6—7 мм от головы.

Зрелые яйца В. rectangulum имеют овальную форму, несколько заострены на одном из полюсов. Размеры их $0.09-0.12 \times 0.06-0.07$ мм, т. е. они значительно крупнее, чем указано у Люэ (4). В яйце виден движущийся зародыш с 3 парами крючьев. Длина крючков 0.02 мм.

Анализируя собранные материалы по В. rectangulum в разные сезоны года, можно сделать заключение, что жизненный цикл этой цестоды одногодичен. Весной, в апреле — мае, частично в июне, цестоды откладывают яйца, после чего сами гибнут и выбрасываются из кишечника рыбы (за исключением отдельных особей, запоздавших в своем развитии в условиях горных участков рек). В летние месяцы, в конце мая — июне, червей почти не встречается, заражение усачей резко падает и доходит до нуля. В июне, июле, частично августе развитие гельминта происходит, по-видимому, в организме промежуточного хозяина, который пока нам неизвестен. (В доступной нам литературе никаких сведений по этому вопросу также

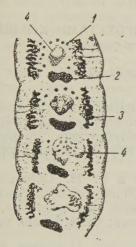


Рис. 3. Членики В. rectangulum с развитыми желточниками, яичником и маткой. Май. 1— семенники, 2— яичник, 3— желточники, 4— матка. $18 \times$

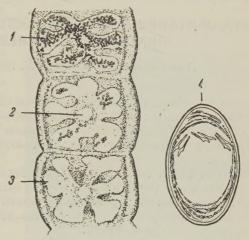


Рис. 4. Членики В. rectangulum с развитой розетковидной маткой. Июнь — июль. I — матка, заполненная яйцами, 2 — матка без яиц, 3 — отверстие матки, 4 — яйцо с зародышем и крючками. Членики $18\times$, яйцо $210\times$

не найдено.) Во второй половине лета усачи заражаются новым поколением паразитов. Иногда первое заражение происходит очень рано, в июне — июле, когда еще не отошли последние половозрелые особи прежнего поколения. В таком случае мы встречаем в один и тот же период единичные оставшиеся половозрелые экземпляры совместно с личиночными стадиями нового заражения. В течение осени и зимы паразиты растут в организме рыбы и на весну следующего года становятся половозрелыми.

Безусловно, в других гидрологических условиях возможны сдвиги

отдельных стадий развития в ту или другую сторону.

Львовский научно-природоведческий музей Академии наук УССР Поступило 13 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. М. Djesing, Systema helminthum, 2, Vindobonae, 1851. ² О. Furmann, Cbl. Bact., 19 (1896). ³ М. Lühe, Verhandl. deutsch. zool. Gesellsch., 1899. ⁴ М. Lühe, Die Süsswasserfauna Deutschlands, Н. 18, 1910. ⁵ А. П. Маркевич, Паразитофауна пресноводных рыб Украинской ССР, 1952. ⁶ F. Маtz, Arch. f. Naturgesch., 1892.

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

А. Н. СКРЫННИК

MECTA ОБИТАНИЯ И ЗАРАЖЕННОСТЬ СПИРОХЕТАМИ КЛЕЩЕЙ ORNITHODORUS NEREENSIS PAVL.

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 21 III 1959)

Клещи Ornithodorns nereensis впервые были найдены в 1931 г. и описаны Е. Н. Павловским (1); тогда же было показано, что этот вид может передавать спирохет — возбудителей клещевого возвратного тифа. До настоящего времени О. пегееnsis известен только из Кара-Калинского района Туркмении.

В 1951 г. нами, совместно с И. К. Теравским и В. П. Скворцовым, в Кара-Калинском районе было собрано около 5000 иксодовых и аргасовых клещей. О. nereensis был обнаружен только в 9 норах (норах черепах, песчанок, пластинчатозубых крыс) — всего 466 клещей; часть из них оказа-

лась зараженной спирохетами.

При лабораторном содержании некоторые клещи оставались живыми до 5 лет. Опыты по заражению О. nereensis спирохетами, выделенными от О. papillipes, и попытки заразить 7 других видов Ornithodorus (О. papillipes, О. tartakovskyi, О. verrucosus, О. moubata, О. hermsi, О. lahorensis, О. canestrinii) спирохетами, выделенными от О. nereensis, дали отрицательный результат. В тех же условиях О. пегееnsis легко заражались и передавали «своих» спирохет. Это свидетельствсвало о том, что О. пегееnsis передают особых, специфичных для них, спирохет. После специального изучения О. В. Смирнов (4) пришел к заключению о видовой самостоятельности этой спирохеты и назвал ее Spirochaeta (Borrelia) nereensis sp. n.

Осенью 1958 г. нами у поселка Нере (окрестности Кара-Калы) осмотрены 200 нор, из них в 53 (20%) обнаружены клещи рода Ornithodorus. За поселком расположен неглубокий овраг; склоны его пологие. С одной стороны к оврагу почти вплотную подходят жилые дома, около них вдоль оврага протекает арык. На дне оврага пробиваются небольшие роднички, которые все же настолько увлажняют почву, что здесь растет камыш и местами образуются небольшие стоячие водоемы. Оба склона оврага покрыты каменистыми россыпями; местность вокруг оврага холмистая — это уже предгорья

Копет-Дага.

230

На склонах оврага много черепашьих нор, при их обследовании в 24 норах собраны 842 клеща О. tartakovskyi. В 10 из этих нор в момент обследования сидели черепахи. Неоднократно мы находили черепах с присосавшимися на их шее О. tartakovskyi; связь клещей этого вида с черепахами

отмечалась и ранее.

Своеобразными оказались биотопы О. nereensis; только два раза клещи были обнаружены нами в обычных небольших норах на склоне оврага (рис. 1). Е. Н. Павловский (1) и М. В. Поспелова-Штром (2) отмечают, что одним из биотопов О. nereensis являются норы под камнями; но такие норы, доступные для обследования, попадались нам редко, и вначале мы почти не находили О. nereensis. Затем было обращено внимание на узкие

и, казалось бы, неглубокие щели, которые имелись под некоторыми крупными камнями. Взять субстрат из таких щелей даже самой маленькой (9×13 см) лопаткой не удавалось, для этого пришлось сдвигать камни с места. Некоторые камни были настолько крупными, что сдвинуть их одному или двум человекам было бы невозможно на ровном месте, но на склонах это удавалось.

Под камнями иногда была лишь небольшая ямка с рыхлым субстратом, или же щель вела в узкую, но глубокую нору (рис. 2). И в том, и в другом случае под камнями часто попадались клещи О. nereensis. Субстрат в этих норах был более влажным, чем в норах на окрестных холмах, свидетельством чему служило наличие в некоторых норах мокриц, которые вместе

с другими аргасовыми клещами

не встречаются.

Клещи О. nereensis на всех фазах развития были найдены в 27 норах под камнями, в 11 из них сидели зеленые жабы (Bufo viridis Laurentis), иногда по 2—3 в одной норе. Большинство клещей находились в тех участках нор, где располагались жабы. Снаружи на камнях часто можно было видеть ящериц — круглоголовок и сцинков.

В 1956 г. в Азербайджане мы с Н. А. Филипповой (6) впервые нашли места массового обитания клещей О. alactagalis,—там норы с клещами также располагались на склонах оврага с влажным дном, и в норах часто попадались зеленые жабы. Очевидно, у клещей О. alactagalis и О. пегеепзіз помимо морфологического сходства имеются общие экологические особенности.

Количество О. nereensis в отдельных норах колебалось от единичных до 400. Всего за 8 дней, когда обследовались убе-

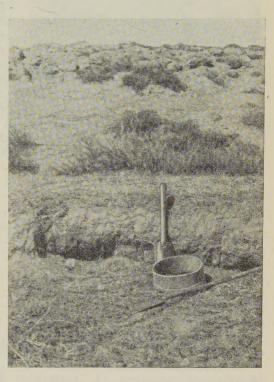


Рис. 1. Норы на склоне оврага с клещами Ornithodorus nereensis

жища под камнями, было собрано 2826 нимф, самцов и самок О. пегеепsis. Следовательно, норы под камнями, при наличии вблизи водоемов, являются биотопами, характерными для О. пегеепsis, жизненный цикл которых в какой-то мере связан с жабами, а возможно — и ящерицами. Вместе с О. пегеепsis встречались единичные иксодовые клещи родов Наетарhysalis и Rhipicephalus; ни одного аргасового клеша другого вида мы не нашли. Во время обследования нор неоднократно приходилось снимать с рук присосавшихся О. пегеепsis, но по сравнению с О. рарівірев и О. verrucosus они нападают на человека менее активно.

При обследовании оврага за поселком Нере мы наблюдали ярко выраженную приуроченность видов Ornithodorus к определенным биотопам. Здесь на протяжении менее 1 км встречаются 3 вида Ornithodorus: в норах черепах — О. tartakowskyi, в норах под камнями — О. nereensis, а в единственной небольшой пещере, которая имеется на дне оврага, было собрано 207 клещей О. раріllірев. При таком близком соседстве видов, казалось бы, они могут во время питания на животных переноситься из одного биотопа в другой.

Но, очевидно, микроклимат биотопа и посещение его определенными животными ведут к строгому распределению видов по убежищам разного типа.



Рис. 2. Норы под сдвинутым камнем. Биотоп Ornithodorus nereensis

мячки (Mesocricetus auratus Water)

Sp. nereensis. Заболевание у хомячков, как и у мышей, длилось около 1 мес., но количество спирохет в их крови было значительно большим; 1 из 5 заболевших хомячков погиб. У подопытных свинок и жаб спирохеты не обнаружены. В опытах, проводившихся нами ранее (5), также не удавалось заразить свинок путем кормления клещей, но они заражались при введении крови больных мышей. О. В. Смирнов (3,4) тем же способом заражал свинок и кроликов, -- спирохетоз у них проявлялся в слабой степени.

Полученные данные говорят о своеобразии экологии О. nereensis (характер биотопов, питание кровью жаб). Выдвигается задача изучения географического распространения

вотных. Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова

Путем кормления на опытных животных установлена высокая зараженность О. nereensis спирохетами (табл. 1).

На всех животных, кроме жаб, клещи насыщались кровью за $1-1^{1/2}$ часа. На жабах они оставались прикрепленными до 6 суток, большинство клещей полностью насыщалось. При такой продолжительности питания нельзя было применить обычный способ кормления Ornithodorus, когда клещи сосут кровь животного, привязанного к станку. Жаб вместе с клещами помещали в матерчатый мешочек*.

Впервые использованные нами для кормления в О. nereensis хо-

проявили высокую реактивность к

Таблица 1

Результаты проверки клещей О. nereensis на естественную зараженность спирохетами возвратного тифа

Вид животного	Число на- кормл. кле- щей	число ис- пользов, животн,	Число забо- левш, жи- вотн,
Белые мыши Золотистые хомяч- ки Морские свинки Серые жабы	271 385 275 47	9 6 3 2	6 5 0
Всего	978	20	11

O. nereensis и выяснения их значения в поддержании природных очагов клещевого спирохетоза, с учетом возможной роли холоднокровных жи-

> Поступило 12 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Н. Павловский, ДАН, **31**, 4 (1941). ² М. В. Поспеловаром, Клещи-орнитодорины и их эпидемиологическое значение, 1953. ³ О. В. Смирнов, Особенности спирохетозов, передаваемых норовыми клещами Средней Азии, Диссертация, Л., 1955. ⁴ О. В. Смирнов, Мед. журн. Узбек., 5 (1958). ⁵ А. Н. Скрынник, Тез. докл. 8 совещ. по паразитол. пробл., 1955. ⁶ А. Н. Скрынник, Н. А. Филиппова, Паразитол. сборн. Зоол. инст. АН СССР, 1958, 18, стр. 5.

^{*} Следует иметь в виду, что напитавшихся клещей необходимо своевременно вынимать, так как ползающих по мешочку клещей жаба поедает; последнее обстоятельство следует учитывать при выяснении возможной роли жаб в циркуляции спирохет в природе. 232